

Deise Rebelo Consoni

**MORFOLOGIA E ESTRUTURA DOS NÓDULOS DE GRAFITE
GERADOS PELA DISSOCIAÇÃO DE SiC NA SINTERIZAÇÃO
DE LIGAS FERROSAS**

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ing. Aloisio Nelmo Klein.

Coorientador: Dr. Cristiano Binder.

Florianópolis
2014

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Rebello Consoni, Deise

MORFOLOGIA E ESTRUTURA DOS NÓDULOS DE GRAFITE GERADOS
PELA DISSOCIAÇÃO DE SiC NA SINTERIZAÇÃO DE LIGAS FERROSAS
/ Deise Rebello Consoni ; orientador, Aloisio Nelmo Klein ;
coorientador, Cristiano Binder. - Florianópolis, SC, 2014.
155 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Dissociação de
SiC em matriz ferrosa. 3. Nódulos de Grafite. 4. Grafite
turbostrático. 5. Caracterização. I. Nelmo Klein,
Aloisio. II. Binder, Cristiano. III. Universidade Federal
de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais. IV. Título.

Deise Rebelo Consoni

**MORFOLOGIA E ESTRUTURA DOS NÓDULOS DE GRAFITE
GERADOS PELA DISSOCIAÇÃO DE SiC NA SINTERIZAÇÃO
DE LIGAS FERROSAS**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de Doutor, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 28 de fevereiro de 2014.

Prof. Antonio Pedro Novaes de Oliveira, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Aloisio Nelmo Klein,
Dr. Ing
Universidade Federal de
Santa Catarina
Orientador - Presidente

Prof. José Daniel Biasoli de
Mello, Dr. Eng.
Universidade Federal de
Uberlândia

Prof. Helio Goldenstein, Dr.
Universidade de São Paulo

Prof. João Cardoso de Lima, Dr.
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof. Daniel Lorscheitter Baptista,
Dr.
Universidade Federal do Rio
Grande do Sul

Prof. João Batista Rodrigues Neto,
Dr. Eng.
Universidade Federal de Santa
Catarina

Dedico este trabalho aos meus pais,
minhas irmãs e meu marido.

AGRADECIMENTOS

Embora esta tese de doutorado seja um trabalho individual, gostaria de expressar o meu reconhecimento e agradecimento a todos aqueles que me ajudaram ao longo destes anos. Esta tese sem dúvidas é resultado de diversas contribuições, que envolveu um grande conjunto de apoio humano e material, concedido por várias pessoas, que foram fundamentais para a sua execução.

Início meus agradecimentos a Deus, por minha vida e pelo saber. Aos meus pais, pela sólida formação dada até minha juventude, meus eternos agradecimentos. As minhas irmãs e amigas Daiane e Daniela que acompanharam o meu desenvolvimento humano. Ao meu marido, companheiro de todas as horas, pela compreensão e por encorajar-me a prosseguir na execução deste trabalho, sua presença foi a responsável pela minha saúde afetiva, ao Marlus os meus afetivos agradecimentos.

Ao meu orientador Professor Aloisio Nelmo Klein, por sua generosidade, pelo incentivo, apoio e oportunidades recebidas, contribuindo de forma intensa na minha formação. Ao coorientador Cristiano Binder, pela orientação e acompanhamento ao longo de todo este processo me dando norte e facilitando o alcance dos objetivos. Aos meus orientadores meus sinceros agradecimentos. Ao Henrique Pavanati, meu coorientador de mestrado, seus ensinamentos foram muito importante e acompanham-me sempre.

Aos membros desta banca Professores José Daniel Biasoli de Mello, João Cardoso de Lima, Daniel Lorscheitter Baptista, Helio Goldenstein e João Batista Rodrigues Neto, por aceitarem participar da avaliação e revisão deste trabalho.

Aos colegas do LabMat e da pós-graduação, André, Misleine, Patrícia, Priscila, Ketner, Tati, Cristian, Diego, Fred, Milena, Kaline, Nilda, Clarisse, Irene, Gisele, Daliana e Priscila pela amizade e em especial ao Paulo Orsi e Renan pelo fundamental apoio aos experimentos realizados.

Aos LCME e aos colegas do LCME Avani, Eliana, Cristiani, Eduardo, Luciano, Américo, Renata, Adriano, Vanessa, Artus, Jucilene, Thais, Larissa pela amizade e auxílio nas caracterizações realizadas no decorrer deste trabalho. Também aos colegas e professores Pasa, Javier, Douglas e Renê, por compartilharem comigo seus conhecimentos, meus sinceros agradecimento.

Ao Centro de Microscopia da UFPR, pelo auxílio nas análises Raman em especial ao técnico Deonir pelas medidas realizadas.

Ao secretário do PGMat, Rogério por todo auxílio e paciência, durante todos estes anos.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, instrumentos da minha formação acadêmica.

A todas as pessoas que de uma maneira direta ou indireta, me ajudaram e que não estão aqui relatadas, deixo os meus sinceros agradecimentos.

O covarde nunca começa o fracassado nunca
termina, e o vencedor nunca desiste.

(Norman Vicent Peale)

RESUMO

No presente trabalho foram caracterizadas a morfologia e a estrutura dos nódulos de grafite, gerados pela dissociação do precursor carbetto de silício (SiC), durante a sinterização de amostras ferrosas, produzidos por moldagem de pós por injeção a partir de misturas de pós. O carbetto de silício é introduzido no material na forma de partículas na etapa da preparação da massa de injeção. Na fase inicial do trabalho foi estudada a formação dos nódulos de grafite em função da dissociação do SiC em diferentes temperaturas e tempos, utilizando a liga com 3% de SiC adicionados ao pó de ferro. A influência da quantidade de SiC (1%, 3% e 5%) na liga também foi estudada, pois o silício é um elemento que estabiliza a fase α do ferro, diminuindo a solubilidade do carbono na matriz. Também foi realizado o estudo da influência da fase cristalina da matriz promovendo a estabilização da fase γ pela adição de níquel à mistura (0%, 4% e 8%). Devido a menor solubilidade do Si na matriz ferrosa ocasionada pela presença do Ni em solução sólida na temperatura de sinterização, o Si resultante da dissociação do SiC tem sua dissolução e diluição por interdifusão retardada. Isto leva ao enriquecimento da matriz ferrosa com Si ao redor das partículas de SiC em dissociação, formando um anel de fase α devido ao fato de o Si ser um elemento de liga forte estabilizador da fase alfa do ferro. Para caracterizar a morfologia e a estrutura dos nódulos de grafite foram utilizadas técnicas avançadas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de elétrons (DE). Outras técnicas como espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura Convencional (MEV) de alta resolução MEV-FEG (FEG) e Espectroscopia por Dispersão em Energia de raios X (EDS), também foram utilizadas no presente trabalho. Os estudos da formação do nódulo de grafite mostraram que a geração dos mesmos ocorre de forma gradativa, passando por vários estágios, tendo diferentes tamanhos e formatos, dependendo do tempo e da temperatura utilizados. Na fase inicial o grafite se apresenta na forma de pequenas lamelas no interior da partícula original de SiC em dissociação. Este formato evolui para nódulos relativamente arredondados à medida que se aumenta a temperatura de sinterização, ou ainda o tempo de sinterização. A composição química da matriz ferrosa interfere na dissociação do SiC na matriz ferrosa. O percentual em massa de SiC adicionado à mistura de pós influencia na quantidade e tamanho dos nódulos formados. A presença do elemento de liga Ni, estabilizador da fase γ do ferro, leva a formação de nódulos maiores. A estrutura do grafite formado na dissociação do SiC possui elevado grau

de desordem, sendo do tipo grafite turbostrático. Microestrutura do grafite turbostrático consiste em uma grande quantidade de poros e espaços vazios com uma distância interplanar é de $\geq 3,4$ nm.

Palavras-chave: Dissociação de SiC em matriz ferrosa, Nódulos de Grafite, Grafite turbostrático

ABSTRACT

The objective of the current study was to investigate and characterize the morphology and structure of graphite nodules formed by the dissociation of the precursor silicon carbide during sintering. For this purpose silicon carbide particles were added to the feedstock and the kinetics of the nodule formation process was studied at various temperatures and over various periods of time. As silicon additions have a stabilizing effect on the iron α phase, which in turn leads to a decrease in the solubility of carbon in the matrix, the experiments were carried out using material with different SiC content (1%, 3% and 5% wt). The influence of the crystalline phase matrix on the formation of graphite nodules was also taken into consideration; studies with Ni 4% wt and Ni 8% wt material were conducted in order to study the degree of γ phase matrix stabilization depending on the nickel addition. It was found that the presence of Ni in the alloy hinders Si dissolution and interdiffusion, resulting in the formation of α phase rings around SiC particles and effectively blocking the carbon dissolution. The characterization of graphite nodule morphology and structure was performed by scanning electron microscopy (SEM), scanning electron microscopy field emission gun (FEG), Raman spectroscopy and transmission electron microscopy (TEM) with electron diffraction (DE) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). The kinetics analysis showed that the process of SiC dissociation and the following graphite nodule formation is influenced by time, temperature and the chemical composition of the matrix and occurs gradually. The duration of each stage of this process as well as the size and shape of the nodules are also closely correlated with the sintering time and temperature settings. In the initial stages of the nodule formation lamellar structures are observed. In following stages at higher temperatures, round-shaped nodules appear. It was also found that the amount of added SiC affects the amount and size of nodules formed, while the presence of Ni promotes formation of larger nodules. The graphite structures resulting from the SiC dissociation have a high degree of disorder, which is typical for turbostratic graphite. The formation is also porous and contains voids with an interlayer distance ≥ 3.4 nm.

Keywords: SiC decomposition in ferrous matrix, Graphite nodules, Turbostratic graphite

LISTA DE FIGURAS

Figura 1– Diamante e grafite tridimensional (3D); grafeno bidimensional (2D); nanotubo unidimensional (1D); e fulerenos sem dimensão (0D).	30
Figura 2 - Grafeno, hibridização planar dos átomos de carbono sp^2 , 0D fulereno, 1D nanotubo ou 3D grafite.	30
Figura 3 – Vista perpendicular ao plano basal, esquema do cristal de grafite hexagonal (ABAB) (a); esquema do cristal de grafite romboédrico (ABC ABC) (b).	31
Figura 4 – Esquema da estrutura do grafite turbostrático. As folhas de grafeno defeituoso contendo ligações pendentes aleatórias excedem os valores do espaçamento das folhas do grafite.	31
Figura 5 - Esquema do empilhamento das camadas de carbono, grafite (a) e turbostrático (b).	32
Figura 6 – Vista superior do empilhamento do grafite: cristalino (a) e turbostrático (b).	32
Figura 7 - Textura em escala nanométrica dos materiais a base de carbono com base na orientação preferencial anisotrópica das camadas hexagonais.	33
Figura 8 – Substituição ou intercalação no grafite.	34
Figura 9- Micrografia eletrônica de transmissão de nanotubos de carbono grafítico.	35
Figura 10- Ilustração esquemática da localização das várias fases do filme de CDC, diagrama esquemático das variações estruturais ao longo do filme (a) e imagens MET (b).	37
Figura 11- Energia livre de formação de alguns carbetos em função da Temperatura.	40
Figura 12- Diagrama de equilíbrio Fe-Si.	40
Figura 13- Gráfico da solubilidade do carbono na ferrita (ferro α) e austenita (ferro γ).	41
Figura 14- Resistência à tração, dureza e alongamento, das amostras sinterizadas em 1150° C. Fe + 0,6 C + variável teor de SiC em massa.	42

Figura 15- Coeficiente de atrito e durabilidade em função do percentual em massa de SiC adicionado a matriz Fe + 0,6 C + XSiC (0, 1, 2, 3, 4 e 5 %), sinterizada a 1150°C.	42
Figura 16 - Esquema ilustrativo do processo do espalhamento Raman e Rayleigh.....	51
Figura 17 – Modo de primeira ordem do grafite, simetria E_{2g}	52
Figura 18 - Espectro Raman de 1ª e 2ª ordem, (a) para o grafite perfeitamente cristalino e (b) grafite desordenado.	54
Figura 19 – Dependência da intensidade relativa de banda D e G do tamanho do cristalito do grafite L_a	55
Figura 20 – A banda 2D Raman medida com $E_{\text{laser}} = 2,41$ eV para: 1-FG (a); 2-FG(b); 3-FG(c), 4-FG(d); HOPG(e) e grafite turbostrático (f). (FG=Folha Grafeno).....	57
Figura 21 - Esquema da construção de um MET.....	60
Figura 22 – Dois modos básicos de operações do sistema de MET, (a) Modo de difração: projetando um padrão de difração na tela de visualização e (b) modo de imagem: projetando uma imagem na tela..	61
Figura 23 – Geometria para difração de elétrons e definição de comprimento câmera L . O comprimento de onda dos elétrons é λ e a constante de câmara Eq.(8).	62
Figura 24 – Vários tipos de PD obtidos a partir de uma gama de materiais convencionais em MET 100 kV: (a) carbono amorfo, (b) monocristal de Al, (c) Au policristalino.	63
Figura 25 – Diagramas de raio, que mostram como a lente objetiva e a abertura da objetiva são utilizadas em combinação para a produção de (a) uma imagem formada a partir do campo claro pelo feixe direto e (b) uma imagem de campo escuro, deslocando a abertura para o feixe difratado.....	64
Figura 26 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura da matéria-prima: ferro OM-CL (a); SiC (b) e Níquel (c).	68
Figura 27 – Geometria do molde para injeção: H=19,0 mm; D=3,0 mm; L=69,8 mm.	68
Figura 28 – Curva de aquecimento e resfriamento durante extração de ligantes e sinterização assistida por plasma.	69

Figura 29- Fluxograma da etapa variação da temperatura e tempo.....	70
Figura 30- Fluxograma da etapa da variação do teor de SiC.....	71
Figura 31- Fluxograma adição de elemento de liga, Ni.....	72
Figura 32 – Porta-amostra gradeado.	74
Figura 33 – Acessório para desbaste e polimento das amostras até uma espessura 100 µm.	74
Figura 34 - Acessório para corte ultrassônico, diâmetro de 3mm (a) e amostra com 3mm (b).....	75
Figura 35- Equipamento para polimento e afinamento central da amostra (a) e desenho esquemático da amostra após polimento (b).	75
Figura 36- Desbaste iônico, espessura final.....	76
Figura 37 - Processo de réplica e extração de precipitados	77
Figura 38 – Microscópio confocal Raman alpha300 R WiTec (a) e diagrama esquemático do caminho ótico do feixe (b).	79
Figura 39 - Imagem obtida por MEV, modo BSE, superfície fraturada da amostra antes da sinterizada com 3% SiC.	82
Figura 40 - Imagem obtida por MEV, amostras sinterizadas: 950 °C (a); 1000 °C (b); 1050 °C (c); 1100 °C (d); 1150 °C (e); 1200 °C (f). Ataque: nital 4%.....	82
Figura 41 - Imagem obtida por MEV, da amostra sinterizada, por 60 min. em: 950 °C (a) e (b) e 1000 °C (c) e (d). Ataque: nital 4%.....	83
Figura 42 - Imagem obtida por MEV, amostra sinterizada, por 60 min: 950 °C (a); mapeamento químico do Si região em a (b); 1000 °C (c); mapeamento químico do Si região em c (d). Ataque: nital 4%.	85
Figura 43 – Imagem obtida por MEV (a); perfil de composição química elementar qualitativa EDS (b), amostra sinterizada em 950 °C, por 60 min.	86
Figura 44 – Imagem obtida por MEV-FEG superfície de fratura, região rica em silício, amostra sinterizada em 950 °C, por 60 minutos: modo BSE (a); (b) e (d); modo SE(c).....	86
Figura 45 – Micrografia eletrônica de varredura da superfície fraturada, amostra sinterizada em 950 °C, por 60 minutos, região rica em silício, aumento de 33.000X, escala 100 nm, BSE, HT 5,0 kV.....	87

Figura 46 - Imagem obtida por MEV da amostra sinterizada em 1000 °C, ponto indicando aquisição do EDS. Ataque: nital 4%.	88
Figura 47 - Imagem obtida por MEV-FEG, mostrando a superfície de fratura e detalhes da interface nódulo da amostra sinterizada em 1000 °C, por 60 min.: modo BSE (a); (b); (d) e modo SE (c).	89
Figura 48 – Imagem obtida por MEV, mostrando a superfície de fratura e detalhes da interface nódulo com a matriz da amostra sinterizada em 1000 °C, por 60 min. Modo SE (a); modo BSE (b); combinação dos sinais SE e BSE (c), análise de EDS correspondente à região indicada em c (d).	90
Figura 49 – Imagem obtida por MEV, no modo BSE, da amostra sinterizada em 1050 °C por 60 min. (a) e (b). Ataque: nital 4%.	91
Figura 50 - Imagem obtida por MEV, da amostra sinterizada em 1050 °C, por 60 min.: no modo BSE (a) e mapeamento dos elementos químicos EDS: Si (b) Fe (c) e C (d). Ataque: nital 4%.	91
Figura 51 - Imagem obtida por MEV, mostrando a fratura e detalhes do nódulo da amostra sinterizada em 1050 °C, por 60 min.: modo BSE (a); modo SE (b) e combinação dos sinais SE e BSE, correspondente à região indicada em a e b (c).	92
Figura 52 – Imagem obtida por MEV, no modo BSE, da amostra sinterizada em 1100 °C por 60 min. (a) e (b). Ataque: nital 4%.	93
Figura 53 - Imagem obtida por MEV, da amostra sinterizada em 1100 °C, por 60 min.: no modo BSE (a) e mapeamento dos elementos químicos EDS: Si (b) Fe (c) e C (d). Ataque: nital 4%.	93
Figura 54 - Imagem obtida por MEV-FEG, mostrando a superfície de fratura e detalhes do nódulo da amostra sinterizada em 1100 °C, por 60 min: modo SE (a) e (c); modo BSE (b).	94
Figura 55 – Imagem obtida por MEV da amostra sinterizada por 60 min em: 1150 °C (a) e (b) e 1200 °C (c) e (d). Ataque: nital 4%.	95
Figura 56 - Imagem obtida por MEV no modo BSE (a), e mapeamento dos elementos químicos por EDS: Si (b) Fe (c) e C (d). Amostra sinterizada em 1200 °C, por 60 min. Ataque: nital 4%.	95
Figura 57 – Imagem obtida por MEV, mostrando a superfície de fratura e detalhes do nódulo da amostra sinterizada em 1200 °C, modo SE (a), (c) e (d); modo BSE (b).	96

Figura 58 – Imagem obtida por MEV, no modo SE, aumento de 1000X, escala 10 μm , amostra sinterizada em 1050 °C e distintos tempos de sinterização. (a) 1'; (b) 15'; (c) 30'; (d) 60'. Ataque: nital 4%.	97
Figura 59 – Amostra sinterizada 1050 °C por: 1'(a); mapeamento químico da região em (a): Si (b); Fe (c) e 15' (d); mapeamento químico da região em (d): Si (e); Fe (f).....	98
Figura 60 - Imagem da superfície de fratura obtida por MEV-FEG no modo SE, das amostras sinterizada em 1050 °C diferente tempos de sinterização: 1'(a) e (b); 15'(c) e (d); 30'(e) e (f); 60'(g) e (h).	99
Figura 61 – Imagem obtida por MEV, amostra sinterizada em 1100 °C diferente tempos de sinterização. (a) 10'; (b) 30'; (c) 60'; (d) 120' (e) 240. Ataque: nital4%.	100
Figura 62 – Imagem obtida por MEV, da amostra sinterizada em 1100 °C por 60 min. contendo diferentes teores de SiC: 0% SiC (a) e (b), 1% SiC (c) e (d) 3% SiC (e) e (f) 3% SiC, 5% SiC (g) e (h).	101
Figura 63 – Imagem obtida por MEV das amostras sinterizadas em 1100 °C por 60 min. contendo adição de Níquel: sem Ni (a); 4% Ni (b) e 8% Ni (d).....	102
Figura 64 – Imagem obtida por MEV das amostras sinterizadas em 1100 °C por 60 min. contendo adição de Níquel: 4% Ni (a); superfície de fratura 4% Ni, modo SE (b) e (c) modo BSE e 8% Ni (d); superfície de fratura 8% Ni, modo SE (b) e (c) modo BSE.....	103
Figura 65 – Imagem obtida por MEV sinterizada em 1200 °C por 60 min. contendo adição de 4% níquel: modo SE (a) E (c); modo BSE (b) e (d).....	104
Figura 66 - Espectros Raman dos nódulos de grafite formando em diferentes temperaturas de sinterização, por 60 minutos ($E_{\text{laser}}=2,34 \text{ eV}$).	105
Figura 67 - Espectros Raman das bandas D e G dos nódulos de grafite formados em diferentes temperaturas de sinterização: 950°C (a), 1000°C (b), 1050°C (c), 1100°C (d), 1150°C (e), 1200°C (f), ajustados utilizando a função lorentziana. ($E_{\text{laser}} 2,34 \text{ eV}$).....	107
Figura 68 – Razão (R) entre as intensidades das bandas D e G, para amostras sinterizadas em diferentes temperaturas por 60 minutos. ($E_{\text{laser}}=2,34 \text{ eV}$).	108

Figura 69 – Tamanho do cristalito L_a , para amostras sinterizadas em diferentes temperaturas por 60 minutos.....	109
Figura 70 – Espectros Raman banda 2D, dos nódulos de grafite formando em diferentes temperaturas de sinterização, 950°C (a); 1000°C (b); 1050°C (c); 1100°C (d); 1150°C (e); 1200°C (f), por 60 minutos, ajustados utilizando a função lorentziana. ($E_{laser}=2,34$ eV).....	110
Figura 71 – Largura a meia altura (FWHM) da banda 2D, para amostras sinterizadas em diferentes temperaturas, por 60 minutos.....	112
Figura 72 – Espectros Raman dos nódulos de grafite formando em diferentes percentuais de SiC. ($E_{laser}=2,34$ eV).....	113
Figura 73 – Espectros Raman dos nódulos de grafite formando em diferentes percentuais de SiC (0% SiC, 1% SiC, 3% SiC e 5% SiC). ($E_{laser}=2,34$ eV).....	114
Figura 74 – Espectros Raman dos nódulos de grafite formando com adição de 4% de níquel. ($E_{laser}=2,34$ eV).....	115
Figura 75 – Espectros Raman dos nódulos de grafite formando em diferentes percentuais de SiC (0% SiC, 1% SiC, 3% SiC e 5% SiC). ($E_{laser}=2,34$ eV).....	115
Figura 76 - Imagem obtida por MET, amostra sem polimento iônico. Vista geral (a); detalhes da amostra, campo claro (b).	117
Figura 77 - Imagem obtida por MET amostra com polimento iônico. Vista geral (a); detalhes da amostra (b).	117
Figura 78 – Imagem obtida por MEV, amostra atacada com nital.....	118
Figura 79 - Imagem obtida por MET 100kV, visão geral réplica e extração.	119
Figura 80 - Imagem obtida por MET 100 kV, BF (a); difração SAED (b).	119
Figura 81 – Imagem obtida por MET (BF), folhas de grafite. Amostra 1000 °C, 3% SiC.....	120
Figura 82 – Padrão SAED da amostra da Figura 81 (a); padrão de difração simulado (Jems) para o grafite e superposto ao SAED eixo de zona [001] (b); distância entre os pontos destacados na figura a (c)..	121
Figura 83 – Imagem campo escuro do PD da Figura 82: ponto 1 (a); ponto 2.1 (b); ponto 2.2 (c).	122

Figura 84 – Imagem campo claro, folhas de grafite. Amostra 1000 °C, 3% SiC.....	122
Figura 85 – SAED área selecionada na imagem da Figura 84 (a); Simulação para grafite (b), amostra 1000 °C, 3% SiC.....	123
Figura 86 – Imagem campo claro das folhas de grafite (a) e (b); padrão SAED (c); detalhe centro padrão SAED (d), amostra 1050 °C, 3% SiC.	124
Figura 87 – Imagem campo claro das folhas de grafite, amostra 1050 °C, 3% SiC.....	125
Figura 88 – Padrão SAED da Figura 87 (a); SAED simulado e indexado, eixo de zona [001] (b).	126
Figura 89 – Imagem campo claro das folhas de grafite com finas partículas dispersas (amostra 1100 °C, 3% SiC).....	126
Figura 90 – Padrão SAED da amostra 1100 °C, 3% SiC da Figura 89(a); simulado para grafite policristalino (b) simulado e indexado para ferrita, eixo de zona [001] (c).....	127
Figura 91 – Imagem campo escuro do SAED da Figura 82, ponto 1(a); ponto 2(b).	128
Figura 92 – Imagens de campo claro, imagem geral (a); detalhes (b), (c) e (d), amostra 1100 °C, 3% SiC.	128
Figura 93 – Padrão SAED; região da Figura 92(c) (a); região da Figura 92(d) (b); padrão de difração simulado no JEMS (versão 3.7624U2012) para o diamante sobreposto ao padrão de difração de a (c).	129
Figura 94 – Esquema tipo zíper com três planos (111) do diamante transformados em duas folhas de grafite como a interface de grafite-diamante migra para dentro do volume do cristal de diamante.	131
Figura 95 – Imagem campo escuro do PD da Figura 93 (b) do ponto circulado, visão geral da partícula (a); detalhe da partícula (b).....	131
Figura 96 – Imagens de campo claro (a); padrão SAED (b), amostra 1150 °C, 3% SiC.....	132
Figura 97 – Imagens de campo claro (a); padrão SAED da imagem a (b); imagens ampliada de a (c) e (d), amostra 1150 °C, 3% SiC.	133

Figura 98 – (a) e (b) Imagens de campo claro, (c) padrão SAED da região (b); (d), (e) e (f) imagem campo escuro pontos indicados no padrão SAED (c), amostra sinterizada a 1200 °C, 3% SiC..... 134

Figura 99 – Imagem campo claro (a); detalhe da franja de Moiré (b) e (c); padrão SAED da região marcada em a (d); padrão simulado e indexado eixo de zona [001] do grafite (d), amostra 1200 °C, 3% SiC. 135

Figura 100 – Imagem campo claro (a); padrão SAED da imagem (a) (b); imagem de campo escuro dos pontos marcados em no padrão SAED (c), (d) e (e), amostra 1200 °C, 3% SiC..... 136

Figura 101 – Padrão SAED da Figura 101 (a) (a); PD simulado e indexado para o grafite(b); PD simulado e indexado para o ferro(c); PD simulado e indexado para a cementita (Fe_3C) (d), amostras 1200 °C 3% SiC. 136

Figura 102 – HRTEM amostra sinterizada a 1100 °C contendo 3% de SiC (a) e (b). 138

Figura 103 – HRTEM amostra sinterizada a 1100 °C contendo 3% de SiC (a) e (b). 139

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Coeficiente de atrito de diferentes materiais.	43
Tabela 2 – Condições de processamento para extração térmica, sinterização e resfriamento, assistidos por plasma.	69
Tabela 3 – Análise química elementar qualitativa pontual superfície fraturada, Figura 45, HT: 5kV.....	88
Tabela 4 – Análise química EDS pontual Figura 46, HT: 5kV.....	88
Tabela 5 – Análise química EDS pontual fratura Figura 45, HT: 15kV	104
Tabela 6 – Dados Raman – diferentes temperatura de sinterização.	106
Tabela 7 – Dados Raman – com diferentes percentual de SiC.....	113
Tabela 8 – Dados Raman – Amostra sinterizada com 4 % de níquel a 1100 °C por 60 minutos.	115
Tabela 9 – Índices hkl do padrão SAED da Figura 85 para o grafite.....	124
Tabela 10 – Espaçamentos d_{hkl} para os dados experimentais calculado pelo processo difração de elétrons usando o Digital Micrograph v.3.6.1 e d_{hkl} simulado do diamante e grafite, usando Jems versão 3.....	129
Tabela 11 – Parâmetro de rede (a), calculado para os resultados experimentais apresentados na Tabela 10.	130
Tabela 12 – Espaçamentos d_{hkl} para os dados experimentais medidos pelo processo difração de elétrons usando o Digital Micrograph v.3.6.1 e d_{hkl} simulado do grafite, usando Jems versão 3.7624U2012	132
Tabela 13 – Espaçamentos d_{hkl} para os dados experimentais medidos pelo processo difração de elétrons usando o Digital Micrograph v.3.6.1 e d_{hkl} simulado do grafite, usando Jems versão 3.7624U2012	137
Tabela 14 – Espaçamentos d_{hkl} para os dados experimentais medidos pelo processo difração de elétrons usando o Digital Micrograph v.3.6.1 e d_{hkl} simulado do ferro, usando Jems versão 3.7624U2012.....	137
Tabela 15 – Espaçamentos d_{hkl} para os dados experimentais medidos pelo processo difração de elétrons usando o Digital Micrograph v.3.6.1 e d_{hkl} simulado do Fe_3C , usando Jems versão 3.7624U2012.....	137

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

BF – Bright Field, em português Campo Claro

BSE – Back Scattered Electrons, em português Elétrons Retroespalhados

CDC – Carbono Derivado de Carbetos

CVD – “Chemical Vapor Deposition”, em português Deposição por Vapor Químico

DF – Dark Fiel, em português Campo Escuro

DLC – Diamond-Like Carbon , em português Diamante Tipo Carbono

DR – Dupla Ressonância

EDS – Energy Dispersive Spectroscopy, em português Espectroscopia por Dispersão em Energia de raios X

FEG – Field Emission Gun, em português Microscópio Eletrônicos de Varredura por Emissão de Campo

FIB - Focused Ion Beam, em português Espectroscopia Feixe de Íons Focalizado

FWHM – “Full Width at Half Maximum”, em português Largura do Pico a Meia Altura

HOPG – “Highly Oriented Pyrolytic Graphite” , em português Grafite Pirolíticamente Altamente Orientado

HRTEM – High Resolution Transmission Electron Microscopy, em português Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução

HT – High Tension, em português Alta Tensão

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MIM- Metal Injection Molding, em português Moldagem de Pós Metálicos por Injeção

nm – nanômetro

°C – Graus Celsius

PAD - Plasma Assisted Debinding, em português Extração do Ligante Assistida por Plasma

PD – Padrão de Difração

SAED – Selected Area Electron Diffraction, em português Padrão de Difração de Elétrons de Área Seleccionada

SE – Secondary Electrons, em português Elétrons Secundários

SiC – Carbetto de Silício

TK – relação Tuinstra-Koenig

α – Ferrita (fase alfa)

γ – Austenita (fase gama)

λ – comprimento de onda

μm – micrometro

® – Marca registrada

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO, CONTEXTUALIZAÇÃO E OBJETIVOS ..	25
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1	NOVOS MATERIAIS A BASE DE CARBONO.....	29
2.2	MOLDAGEM DE PÓS METÁLICOS POR INJEÇÃO (MIM)	43
2.2.1	Descrição do Processo MIM.....	44
2.3	PRINCIPAIS MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO PARA MATERIAIS A BASE DE CARBONO	49
2.3.1	Espectroscopia Raman e Seu Uso na Caracterização de Materiais Carbonosos.....	50
2.3.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	58
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	67
3.1	MATÉRIAS-PRIMAS E PROCESSAMENTO.....	67
3.1.1	Variação dos Parâmetros.....	70
3.2	CARACTERIZAÇÃO.....	73
3.2.1	Preparo das Amostras para Caracterização.....	73
3.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	78
3.2.3	Espectroscopia Raman	78
3.2.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET	80
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	81
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA EVOLUÇÃO DA MORFOLOGIA DOS NÓDULOS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARELURA.....	81
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS NÓDULOS DE GRAFITE POR ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	105
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS NÓDULOS DE GRAFITE POR MICROSCOPIA DE TRANSMISSÃO.....	116
5	SÍNTESE DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES.....	141
6	TRABALHOS FUTUROS	147
7	REFERÊNCIAS.....	149

1 INTRODUÇÃO, CONTEXTUALIZAÇÃO E OBJETIVOS

Muitas dezenas de bilhões de dólares são gastos todos os anos devido a avarias e gasto com energia, ocasionados pelo atrito e desgaste em sistemas mecânicos com movimento relativo entre si. O caminho mais efetivo para reduzir o atrito é a separação das superfícies de componentes mecânicos em contato sujeitos a movimento em serviço. Tal separação pode ser feita através da interposição de um lubrificante, como óleo, graxa, filme de lubrificante sólido, ou ainda, um fluxo de gás. Esses elementos previnem o contato entre as superfícies aumentando a vida útil das peças.

A lubrificação no estado sólido e os materiais autolubrificantes contendo lubrificante sólido começaram a ser pesquisados intensamente a partir da necessidade de materiais/componentes com baixo coeficiente de atrito que garantissem confiabilidade e durabilidade em ambiente de alto vácuo ou no espaço. O uso de lubrificantes líquidos em alto vácuo é dificultado devido ao processo de evaporação e, consequentemente, sua vida útil é reduzida. Estes tipos de lubrificantes também possuem limitação de temperatura de trabalho. Neste caso, a lubrificação sólida é a forma mais apropriada. Atualmente, a lubrificação sólida também tem encontrado aplicações nas indústrias, como por exemplo, nas áreas têxteis e alimentícias onde a contaminação de produtos é um fator indesejável. Outro fator que motiva o estudo e a aplicação destes materiais é redução da quantidade de lubrificantes líquidos, para a proteção do ambiente e também para a redução de custos, pois o tratamento de lubrificantes líquidos para o descarte é muito oneroso (RENEVIER, 2000). Diante deste panorama, os lubrificantes sólidos foram e estão sendo extensivamente estudados.

Nos últimos anos, as pesquisas em nanoestruturas de carbono tem desempenhado um papel importante na ciência dos materiais para diversas aplicações, dentre elas tribológicas. O carbono é um dos poucos elementos que possui a característica de se ligar formando diferentes estruturas cristalinas; como resultado, as propriedades físicas apresentam uma grande variedade. Dentro deste contexto, o Laboratório de Materiais (LabMat/UFSC) vem desenvolvendo nos últimos anos uma linha de pesquisa em materiais para lubrificação sólida, com a finalidade de se criar e aprimorar materiais autolubrificantes. Várias pesquisas foram desenvolvidas, destacando-se a tese de doutoramento de Binder (2009), que resultou em um depósito de patente (BINDER, 2008). Binder (2009) obteve de forma inédita nódulos de grafite dispersos no volume de aços sinterizados, originados “in situ” durante a sinterização

através da dissociação de partículas de carbetos de silício, usadas como precursor na mistura de pós. O foco central de seu trabalho foi o desenvolvimento de novos tipos de aços sinterizados autolubrificantes a seco com elevada resistência mecânica aliada a baixo coeficiente de atrito, obtidos por moldagem de pós por injeção. Em seu estudo, Binder (2009), observou que os nódulos obtidos através do precursor SiC possuem melhores propriedades tribológicas, quando comparados aos nódulos de grafite obtidos em ferro fundido nodulares, ou mesmo, partículas de grafite dispersas no volume do material sinterizado adicionadas por mistura ao “*feedstock*” de injeção. A continuação da pesquisa iniciada por Binder (2009), com o foco na caracterização dos nódulos de grafite formados a partir da dissociação do precursor SiC, é a motivação deste trabalho. Muitas propriedades estão fortemente associadas à estrutura do grafite gerado na dissociação; portanto, para obter-se uma explicação das propriedades tribológicas diferenciadas deste material faz-se necessário um estudo mais aprofundado de sua estrutura, que é o objetivo básico do presente trabalho.

Uma caracterização microestrutural desejável envolve a determinação da estrutura cristalina, composição química, quantidade, tamanho, forma e distribuição das fases. A determinação da natureza, quantidade e distribuição dos defeitos cristalinos também é, em muitos casos, necessária. Além disso, a orientação preferencial das fases (textura e microtextura) e a diferença de orientação entre elas (mesotextura) também tem estreita relação com o comportamento dos materiais (PADILHA, 1997). A determinação da estrutura cristalina dos materiais normalmente envolve a utilização de técnicas complementares de análises, tais como difração de raios X, microscopia óptica, microscopia eletrônica. A composição química das fases e microrregiões pode ser estudada com uma dezena de técnicas, sendo que as mais utilizadas são análises de raios X por comprimentos de onda ou por dispersão em energia.

Para caracterizar a estrutura dos nódulos de grafite foram utilizadas técnicas avançadas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de elétrons (DE). Outras técnicas, como espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura Convencional MEV de alta resolução MEV-FEG e Espectroscopia por Dispersão em Energia de raios X (EDS), também foram utilizadas no presente trabalho.

Assim, o presente trabalho tem como **objetivo principal** estudar a morfologia e a estrutura dos nódulos de grafite formados pela dissociação de carbetos de silício em uma matriz ferrosa, durante a

sinterização de amostras processadas através da moldagem de pós metálicos por injeção de misturas de pós. Dentro deste objetivo é essencial um estudo sistemático da formação dos nódulos de grafite obtidos pela dissociação do SiC. Um estudo da variação dos parâmetros de processamento do aço (tempos e temperaturas) é fundamental para o entendimento dos mecanismos de formação dos nódulos de grafite. Um estudo com diferentes teores de SiC para avaliar a influência do teor de Si na formação dos nódulos e de sua estrutura também foi realizado. Por fim, foi realizado um estudo com adição do elemento de liga níquel para estabilizar a fase γ da matriz, observando desta forma a diferença entre nódulos formados com e sem a adição de níquel.

Assim, os **objetivos específicos** do trabalho foram:

- 1) Estudar a formação dos nódulos de grafite em função da dissociação do SiC em diferentes temperaturas e tempos;
- 2) Estudar a influência do teor de SiC adicionado à mistura de pós sobre a estrutura do grafite gerado na sinterização;
- 3) Estudar a influência da presença de outros elementos de liga, em particular o Ni, na cinética de dissociação do SiC e dissolução do Si e do carbono na matriz ferrosa, bem como, na morfologia dos nódulos de grafite gerados.

Desta forma, buscou-se obter o conhecimento detalhado da microestrutura e da estrutura dos nódulos de grafite, permitindo correlacionar as características estruturais da fase lubrificante sólido com as propriedades tribológicas superiores deste material, observadas por Binder (2009).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

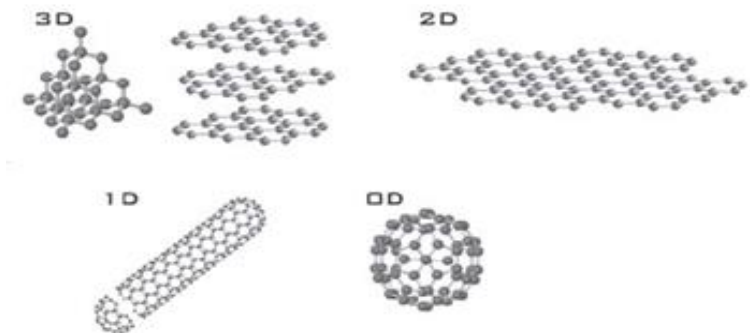
2.1 NOVOS MATERIAIS A BASE DE CARBONO

Nos últimos anos, as pesquisas em nanoestruturas de carbono tem desempenhado um papel importante na ciência dos materiais. Ao contrário da maioria dos elementos, o carbono pode se unir de diversas maneiras formando diferentes estruturas cristalinas, que são conhecidas como formas alotrópicas (ou polimorfos). Elas são compostas inteiramente de carbono, mas têm diferentes estruturas físicas e, excepcionalmente para carbono, têm nomes diferentes: grafite, diamante, fulereno, entre outros (PIERSON, 1993). Em 1969 foi descoberta uma forma alotrópica do carbono chamada de “carbono branco”. Essa nova estrutura foi produzida durante a sublimação do grafite pirolítico a baixa pressão (PIERSON, 1993). Esse acontecimento impulsionou o estudo de novas estruturas de carbono, como a síntese de fulerenos (KROTO et al., 1985) e de nanotubos de carbono (IJJIMA, 1991). Há um interesse especial nesses novos materiais chamados “formas transitórias de carbono” por causa de sua hibridização sp^2 e intermediária entre sp^3 (GONZÁLEZ-GARCÍA et al., 1995). O descobrimento de uma nova estrutura de um elemento puro é um acontecimento bastante raro, de maneira especial para um elemento comum como o carbono.

As propriedades químicas e físicas dessas estruturas alotrópicas do carbono podem ser totalmente diferentes entre si devido as hibridações sp^3 , sp^2 e sp . Por exemplo, o diamante possui estrutura tetraédrica e hibridação do tipo sp^3 ; já os materiais grafíticos têm um arranjo de átomos hexagonal (tipo favo de mel) e sua hibridação é do tipo sp^2 . Além disso, existem algumas formas amorfas, como o DLC (“*diamond-like carbon*”) (ROBERTSON, 2002). Os carbonos amorfos são um misto de hibridações sp^3 , sp^2 e sp , ainda podendo conter hidrogênio em sua estrutura. As estruturas mais conhecidas do carbono são: diamante, grafite, nanotubos, fibras, fulerenos e carbono vítreo (DRESSSELHAUS, et al., 2005; BELIN; EPRON, 2005; LEE; LIN; JIANG, 1999; PARIS; LOIDL; PETERLIK, 2002; ROBERTSON, 2002).

Como mostrado na Figura 1, os sistemas alótropos do carbono podem variar desde sem dimensão (0D) até tridimensional (3D) (HILL; PETRUCCI, 2002).

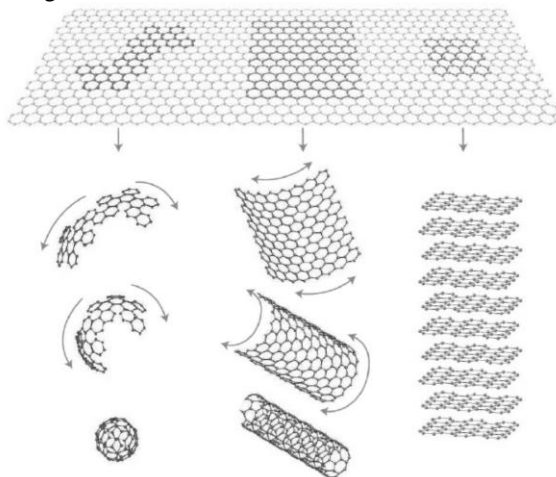
Figura 1– Diamante e grafite tridimensional (3D); grafeno bidimensional (2D); nanotubo unidimensional (1D); e fulerenos sem dimensão (0D).



Fonte: Hill e Petrucci (2002).

Uma única camada de átomos de carbono com hibridização sp^2 é chamada de grafeno. O grafeno é a base da construção dos materiais grafíticos que variam de 0D até 3D. O grafeno pode ser embrulhado em 0D, como fulerenos (KROTO et al., 1985; DRESSELHAUS, 1996), enrolados em 1D, como nanotubos de carbono (DRESSELHAUS et al, 1996; IJIMA, 1991; SAITO, et al 1998) ou ser empilhados para formar, grafite, 3D, como mostrado na Figura 2.

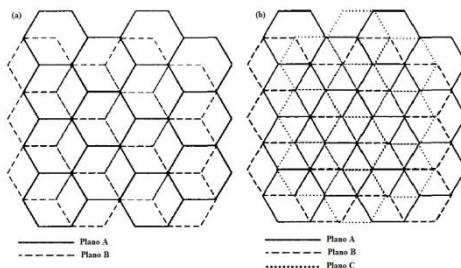
Figura 2 - Grafeno, hibridização planar dos átomos de carbono sp^2 , 0D fulereno, 1D nanotubo ou 3D grafite.



Fonte: Geim e Novoselov (2006).

A família do carbono com estado de hibridização sp^2 é representada pelo grafite. As camadas de hexágonos de átomos de carbono do grafite com o empilhamento paralelo com nuvens de elétrons com uma regularidade de ABAB... (Figura 3 (a)), pertence ao sistema de cristal hexagonal. A regularidade do empilhamento de ABC ABC (Figura 3 (b)) também é possível e pertence ao sistema de cristal romboédrico, mas ocorre apenas localmente, através da introdução de defeitos de empilhamento. Uma forma de produzir esse tipo de defeito é cisalhamento durante a moagem, por exemplo.

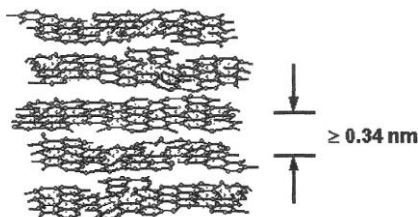
Figura 3 – Vista perpendicular ao plano basal, esquema do cristal de grafite hexagonal (ABAB) (a); esquema do cristal de grafite romboédrico (ABC ABC) (b).



Fonte: Pierson (1993).

As camadas de hexágonos do grafite podem ter empilhamento paralelo aleatório, sem qualquer ordem tridimensional isso é característico do grafite turbostrático (WARREN, 1934). As propriedades do volume são essencialmente isotrópicas. No grafite turbostrático o espaçamento da rede (eixo c) é $\geq 0,34$ nm; este valor excede ao do grafite cristalino que é 0,334 nm (DRESSSELHAUS, 1997; WELZ, 2003), Figura 4.

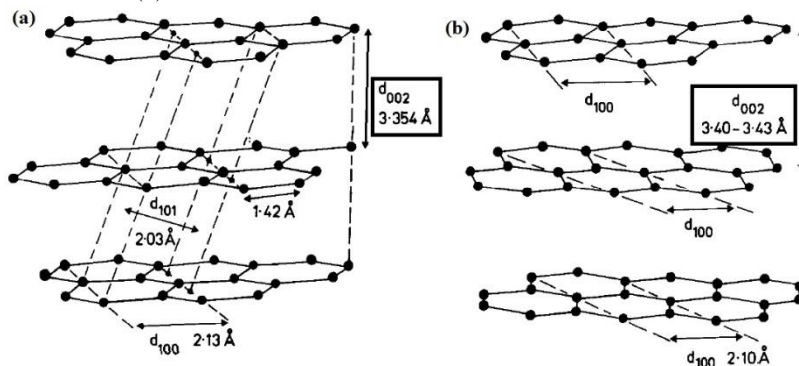
Figura 4 – Esquema da estrutura do grafite turbostrático. As folhas de grafeno defeituoso contendo ligações pendentes aleatórias excedem os valores do espaçamento das folhas do grafite.



Fonte: Dresselhaus (1997).

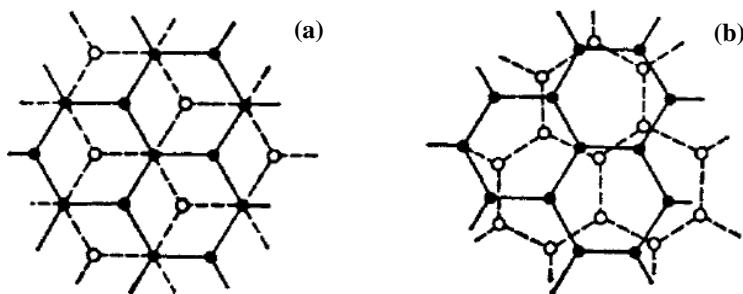
O tipo de empilhamento turbostrático pode ser encontrado principalmente nos materiais de carbono preparados a baixas temperaturas, tais como 1300 °C, onde as camadas de hexágonos são geralmente pequenas e poucas camadas são empilhadas em paralelo. O grafite na forma turbostrática se dá devido a defeitos tais como falhas de empilhamento, pontos no reticulado não preenchido e discordâncias, e quando o alinhamento entre as folhas de grafite está ausente. Os cristalitos variam em tamanho, orientação em relação uns com os outros. A comparação entre os empilhamentos grafítico e turbostrático encontram-se ilustrados nas Figura 5 e Figura 6.

Figura 5 - Esquema do empilhamento das camadas de carbono, grafite (a) e turbostrático (b).



Fonte: Knox, Kaur e Millward, (1986).

Figura 6 – Vista superior do empilhamento do grafite: cristalino (a) e turbostrático (b).

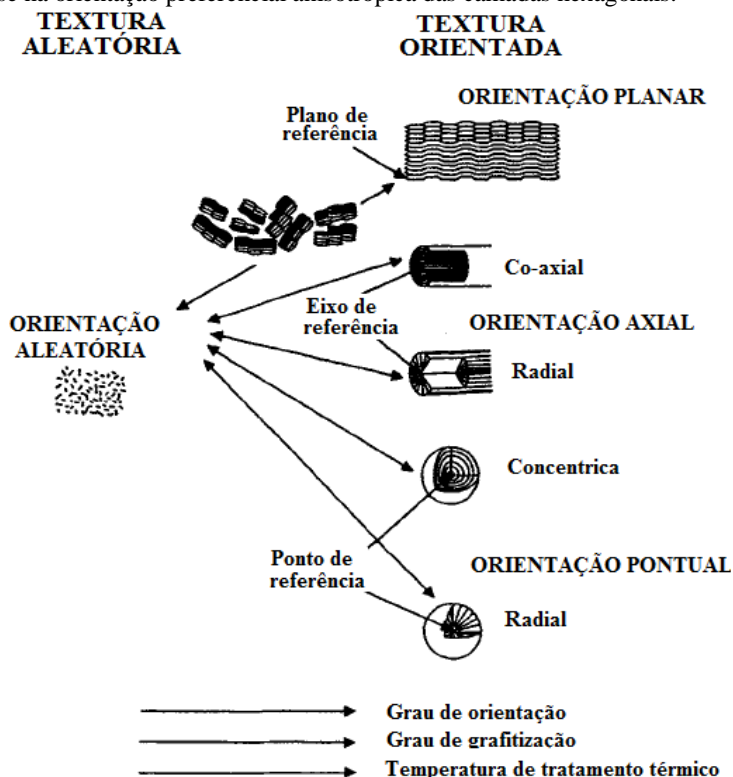


Fonte: Inagaki (2000).

Ao aquecer o grafite turbostrático a temperaturas elevadas, até 3000 °C, o tamanho e o número de camadas empilhadas geralmente aumentam e a regularidade do empilhamento é melhorada. Em outras palavras, existe uma grande variedade de estruturas que variam de empilhamentos completamente turbostrático a empilhamentos perfeitos do tipo ABAB puro. Existem ainda estruturas intermediárias com diferentes proporções destes dois tipos de empilhamento, que dependem principalmente dos materiais de partida (precursores) e da temperatura de tratamento térmico e como consequência, há uma grande variedade nas propriedades elétricas, térmicas etc.

A classificação com base na forma e grau de orientação preferencial das camadas anisotrópicas foi proposta (INAGAKI, 1985a apud INAGAKI, 2000) e é utilizada com sucesso (Figura 7).

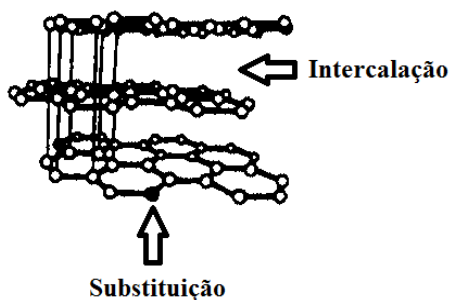
Figura 7 - Textura em escala nanométrica dos materiais a base de carbono com base na orientação preferencial anisotrópica das camadas hexagonais.



Fonte: Adaptada pelo autor, de Inagaki, 1985a apud Inagaki (2000).

Outro defeito de empilhamento nas camadas de grafite é a dopagem ou a inserção de átomos estranhos, chamada de intercalação, que gera uma maior expansão das camadas do grafite. A intercalação entre as lamelas no grafite pode ocorrer por íons ou moléculas ou pode haver uma substituição de átomos de carbono por átomos estranhos (Figura 8). Estes átomos e/ou moléculas de intercalação são classificados como hóspedes de acolhimento, onde o anfitrião é o grafite com uma estrutura de camadas e os hóspedes são intercalados. As propriedades do grafite hospedeiro são fortemente modificadas pela intercalação (INAGAKI, 2000).

Figura 8 – Substituição ou intercalação no grafite

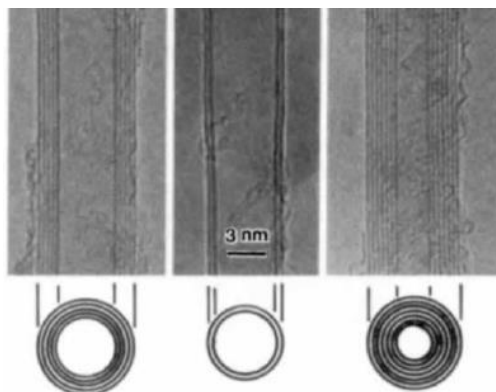


Fonte: Figura adaptada pelo autor de Inagaki (2000).

Em 1985, foi descoberta a nova forma alotrópica de carbono elementar, conhecida como fulereno (KROTO et al., 1985). Onde o grafite foi vaporizado por irradiação a laser, produzindo um grupo (“cluster”) notavelmente estável, constituído por 60 átomos de carbono. O fulereno C60 é o mais conhecido; além do C60, outras formas de fulereno também são encontradas, como o C20, C70, o C76, o C84, o C92 e o C540. Os fulerenos requerem, juntamente com os hexágonos de grafeno, também pentágonos para poder organizar átomos esféricos; apenas o C20 organiza-se somente com pentágonos, não possuindo hexágonos. Fulerenos são moléculas e são considerados como materiais sem dimensão; isso significa que não há dimensões em que o mesmo exiba simetria translacional. Fulerenos podem formar uma rede tridimensional de moléculas que são chamadas de “fulerita” e são semicondutores. A síntese dessas estruturas moleculares de carbono na forma de fulerenos estimulou o estudo das estruturas de folhas de carbono grafítico.

Em 1991, IJIMA relata a descoberta de um novo tipo de estrutura de carbono consistindo de tubos, chamados de nanotubos de carbono, produzidos usando um método de evaporação em descarga de arco semelhante ao utilizado para a síntese do fulereno. A microscopia eletrônica revela que cada tubo compreende tubos coaxiais de folhas de grafite, que variam de 2 até cerca de 50 folhas. Em cada tubo os hexágonos de átomo de carbono são dispostos de forma helicoidal em torno do eixo. Os nanotubos de carbono são vistos como materiais unidimensionais e sua estrutura varia de alguns a algumas dezenas de nanômetros de diâmetro. A Figura 9, mostra a estrutura dos nanotubos de carbono obtidos por IJIMA (1991).

Figura 9- Micrografia eletrônica de transmissão de nanotubos de carbono grafítico



Fonte: Iijima (1991).

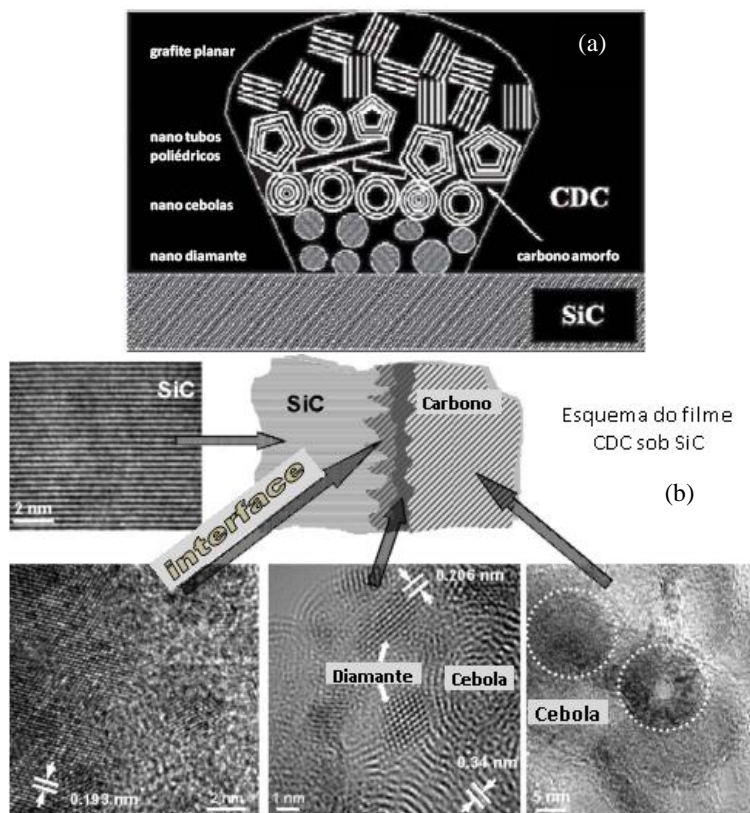
Embora fulerenos e nanotubos de carbono não sejam estritamente sistemas 0D e 1D, eles são um dos melhores exemplos de materiais em estado sólido para estudar sistemas 0D e 1D e mostram muitas propriedades identificáveis de sistemas com baixa dimensão. Como resultado da dimensionalidade destes sistemas, as propriedades físicas apresentam uma grande variedade. A partir destas descobertas, ao longo dos últimos 25 anos, houve o surgimento de uma gama de tecnologias de revestimento de carbono e um considerável interesse no uso desses revestimentos e suas aplicações tribológicas. Recentemente houve um grande impulso na produção de filmes de diamante de alta qualidade em substratos metálicos lisos e cerâmicos para o uso em diversas aplicações técnicas. A principal razão para esse interesse são as propriedades destes filmes: alta dureza, rigidez e condutividade térmica, bem como,

impermeabilidade a meios ácidos e salinos. As superfícies de diamante clivadas apresentam um dos menores coeficientes de atrito quando comparadas a qualquer outro material conhecido. A combinação dessas qualidades torna o diamante um material ideal para aplicações tribológicas altamente exigentes. Na verdade, se fosse barato e abundante, o diamante sem dúvida seria o material de escolha para muitas aplicações tribológicas. (ERDEMIR et al., 1999). Uma alternativa aos diamantes são os filmes de carbono amorfo, chamados de “*Diamond-Like Carbon*” (DLC), depositados por plasma ou por vapor químico (CVD) ou outras tecnologias. Eles apresentam as seguintes características: alta dureza, resistência ao desgaste e baixo coeficiente de atrito quando em condições seca. Tais revestimentos estão sendo desenvolvidos para ferramentas de corte e instrumentos de precisão onde o desgaste é um grande problema (BULL, 1995).

Nessa nova gama de materiais a base de carbono também se deve dar destaque a produção e aplicação do grafeno. Em 1958, Slonczewski e Weiss (1958) já demonstravam na teoria as propriedades do grafeno. Somente no século 21, foi que esse material constituído de uma única camada de átomos de carbono, bidimensional (2D), recebeu atenção mundial, devido às suas excepcionais propriedades. Hoje em dia, já se observou diversas propriedades no grafeno, tais como: transporte de cargas e propriedades térmicas, ópticas, mecânicas, magnéticos, elétricas, eletroquímicas, de superfície e biológicas (RAO et al., 2009). O grafeno e seus derivados estão sendo estudados em quase todos os campos da ciência e da engenharia, sendo o objeto de inúmeros estudos recentes. O progresso recente tem mostrado que materiais à base de grafeno podem ter um impacto profundo em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, sensores químicos, nano compósito e armazenamento de energia. Singh, et al. (2011) fazem uma revisão e descrevem vários processos de síntese para grafeno de camada única, nanofitas de grafeno, grafeno derivado quimicamente, polímero baseados em grafeno e partículas nanocompósitas.

O processo mais recente desenvolvido para obtenção e produção de filmes de carbono é chamado de Carbono Derivado de Carbetos (CDC), onde, a partir de carbeto como precursores, obtém-se o carbono (WELZ et al., 2003; ERSOY et al., 2001; GOGOTSI et al., 2001; MACNALLAN et al., 2005). A Figura 10 exemplifica o mecanismo de formação dos filmes de CDC e os tipos de estruturas formadas.

Figura 10- Ilustração esquemática da localização das várias fases do filme de CDC, diagrama esquemático das variações estruturais ao longo do filme (a) e imagens MET (b).



Fonte: Erdemir et al (2004) (a); Welz (2003) (b).

Segundo a definição, o CDC é um material a base de carbono puro produzido pela extração seletiva de átomos metálicos, a partir de carbetos. (MCNALLAN et al., 2005) (GONZÁLEZ-GARCÍA et al., 2010). As vantagens do revestimento CDC sobre revestimento de carbono obtido pela técnica de CVD (*"Chemical Vapor Deposition"*) são: alta taxa de crescimento, boa aderência do revestimento, espessura ilimitada, sem delaminação do revestimento, e não há risco de alta tensão residual (ERSOY et al., 2001).

As nanoestruturas formadas por CDC são geradas em pressão atmosférica em um forno tubular simplesmente utilizando gás a base de cloro ou uma mistura de hidrogênio ou argônio com cloro na forma gasosa a temperaturas entre 600 °C a 1100 °C. Utiliza-se como material a serem processados componentes fabricados em carbetos (como por exemplo, SiC ou WC) (ERDEMIR et al, 2004). O cloro que está na mistura gasosa reage preferencialmente com os átomos do metal; no caso do SiC, o produto da reação é SiCl_4 que é volátil e, portanto, facilmente removido. Os átomos de carbono deixados para trás na superfície do SiC reorganizam-se e formam um filme de carbono nanoestruturado composto de nanocristais de diamante e fases de grafite, carbono nanocébol, e carbono amorfo.

Recentemente uma nova forma de obtenção de carbono foi desenvolvida no LabMat/UFSC (BINDER, 2009). Em seu estudo, Binder (2009) desenvolveu uma liga de ferro com nódulos de grafite derivados do precursor SiC. Tal fase é obtida durante o processo de sinterização, onde há um transporte de matéria na fase sólida, diferente do processo de CDC onde o processo ocorre na fase gasosa. Os nódulos de grafite obtido pela dissociação do SiC possuem melhores propriedades tribológicas, quando comparados aos nódulos de grafite obtido em ferro fundido nodular ou as partículas dispersas no volume do material sinterizado introduzidas via mistura de pós. Assim, através da decomposição de SiC, obtém-se um novo tipo de material compósito sinterizado autolubrificante, isto é, aços sinterizados autolubrificantes, sendo possível aliar elevada resistência mecânica com baixo coeficiente de atrito. Os compósitos autolubrificantes têm encontrado ampla aplicação em muitas peças de máquinas especiais, onde a lubrificação de óleo ou graxa pode não funcionar (WU, et al. 1997). A incorporação de uma fase de lubrificante sólido dispersa em uma matriz metálica está sendo usada há muito tempo pela indústria para reduzir o atrito e o desgaste em uma variedade de aplicações, onde ocorre rolamento ou deslizamento, entre outros. Os compósitos autolubrificantes de matriz metálica são preparados geralmente dispersando quantidades apropriadas de um sólido autolubrificante (preferencialmente na forma de pó). Pode se destacar para esta aplicação os polímeros, bissulfeto de molibdênio (MoS_2), prata (Ag), politetrafluoretileno (PTFE) e disseleneto de molibdênio (MoSe_2) aplicados em uma matriz metálica de bronze, cobre, prata e ferro puro. A técnica de fabricação pode ser a metalurgia do pó, onde o lubrificante sólido pode ser completamente misturado ao pó da liga matriz. O componente é então produzido pela compactação da mistura (prensagem ou injeção de pós) e sinterização.

Recentemente, os componentes (peças autolubrificantes) estão sendo fabricados com gradientes de teor de lubrificante sólido ao longo da secção, ficando o núcleo com o material da matriz quase puro para fornecer maior dureza e resistência, e nas regiões próximas da superfície, onde ocorrerá o deslizamento, há o enriquecimento com o lubrificante sólido para se conseguir a lubricidade. Os componentes compósitos (peças autolubrificantes), preparadas desta forma, são usados em larga escala em aplicações tribológicas, tais como, buchas, rolamentos, e uma variedade de engrenagens e dispositivos de tração. Estudos tribológicos recentes demonstraram que, quando as partículas de lubrificante sólido forem misturadas em concentrações e com tamanho de partícula correto, o resultado será benéfico em relação às propriedades mecânicas e tribológicas dos materiais compósitos autolubrificante resultantes. A melhora no comportamento tribológico se dá principalmente devido à formação de uma fina camada lubrificante (tribo camada) a superfície de deslizamento.

O novo compósito autolubrificante desenvolvido no LabMat/UFSC (BINDER, 2009) possui nódulos de grafite dispersos no volume de aços sinterizados, originados “in situ” durante a sinterização através da dissociação de partículas de carbetto de silício, usadas como precursor da fase lubrificante, na mistura de pós. O carbetto de silício foi selecionado como precursor dos nódulos de grafite, por ter uma baixa estabilidade (ver diagrama de Gibbs Figura 11). Por exemplo, a energia livre de formação do carbetto de silício (SiC) [$\Delta G^\circ (T)_{SiC}$] na temperatura de 1200 °C, é aproximadamente de -9 kcal/mol, ou seja, trata-se de um composto pouco estável. Além da baixa estabilidade do SiC, o silício é um forte estabilizador da fase α , e o carbono possui baixa solubilidade nesta fase do ferro sendo retido na forma de nódulos. Durante a sinterização da liga, o carbetto de silício (SiC) se dissocia e o elemento químico silício entra em solução sólida no ferro. À medida que a dissociação do SiC progride, aumenta a quantidade de silício solubilizado na matriz ferrosa na vizinhança das partículas de SiC em dissociação. Quando a concentração de silício solubilizado no ferro ao redor da partícula de SiC em dissociação alcança o limite de solubilidade na fase γ , aproximadamente 2,15% em peso, ocorre a transformação do ferro γ em ferro α (ver diagrama de equilíbrio Figura 12).

Figura 11- Energia livre de formação de alguns carbeto em função da Temperatura.

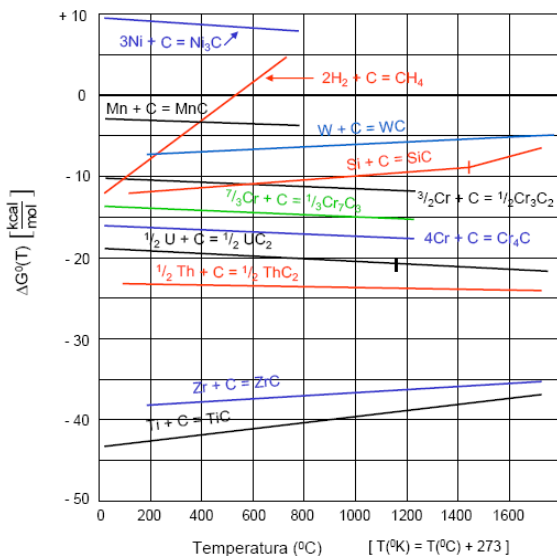
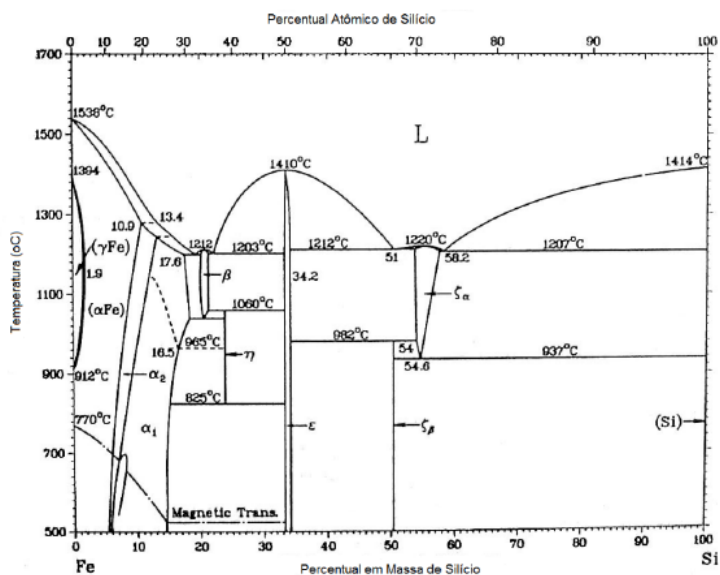
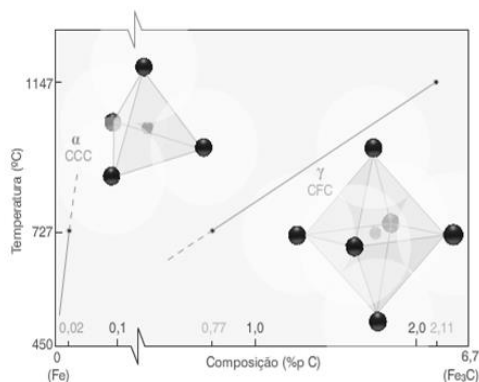


Figura 12- Diagrama de equilíbrio Fe-Si.



Após formar a fase α do ferro ao redor da partícula de SiC em dissociação, o carbono liberado do SiC em dissociação é retido, formando um nódulo de grafite, pois a solubilidade do carbono na fase α do ferro é muito baixa (menor que 0,02% ver Figura 13). Desta forma, obtém-se um aço sinterizado autolubrificante.

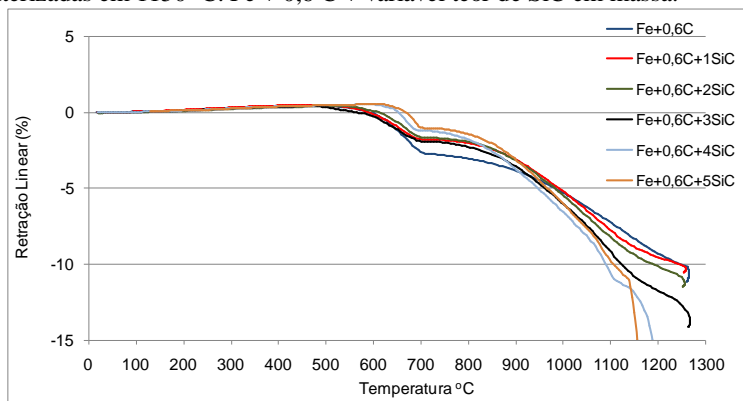
Figura 13- Gráfico da solubilidade do carbono na ferrita (ferro α) e austenita (ferro γ).



Fonte: Laboratório de Material Didático e Multimídia (2011)

O processo de dissociação das partículas de SiC afeta a sinterabilidade do aço sinterizado devido a estabilização da fase α pela dissolução do Si, como pode ser visto na Figura 14 (BINDER, 2009). Durante a fase de aquecimento, quanto maior o teor de SiC adicionado, mais o início da retração é retardado. Isto ocorre pela descontinuidade gerada pela presença das partículas de SiC (fase cerâmica), ou seja, a quantidade total de contatos das partículas de ferro da matriz entre si diminui à medida que a quantidade de partículas de SiC na mistura de pós aumenta. No entanto, a partir de temperaturas em que o SiC inicia a sua dissociação, isto é, a partir de aproximadamente 950° C, a situação passa a se inverter em função da gradativa dissociação do SiC. As ligas com maiores teores de SiC aumentam a taxa de retração em função da forte tendência a estabilização da fase α do ferro pelo Si, onde o coeficiente de autodifusão do Fe é maior. Para as ligas contendo 4% e 5 % de SiC em peso ocorre, adicionalmente, a formação de fase líquida em aproximadamente 1150° C, conforme previsto pelo diagrama de equilíbrio.

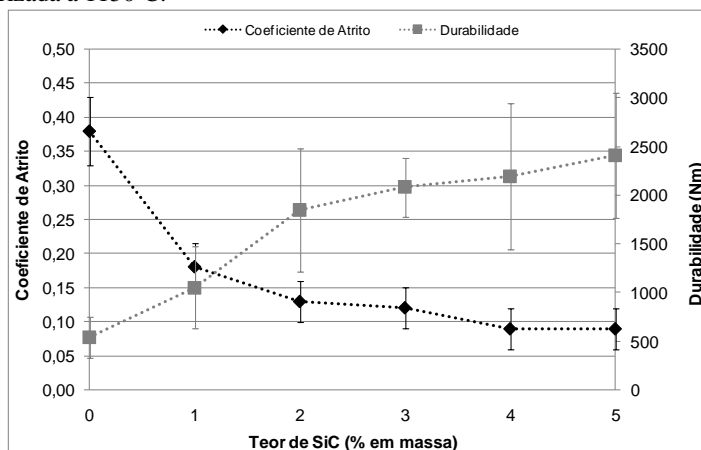
Figura 14- Resistência à tração, dureza e alongamento, das amostras sinterizadas em 1150° C. Fe + 0,6 C + variável teor de SiC em massa.



Fonte: Binder, (2009).

A Figura 15 mostra a curva do coeficiente de atrito e durabilidade, deste novo material metálico autolubrificante, onde a fase autolubrificante foi formada com diferentes concentrações do precursor, 1, 2, 3, 4 e 5 % de SiC. A durabilidade apresentada na figura 15 representa o valor em Nm para o qual o coeficiente de atrito se mantém igual ou menor que 0,2.

Figura 15- Coeficiente de atrito e durabilidade em função do percentual em massa de SiC adicionado a matriz Fe + 0,6 C + XSiC (0, 1, 2, 3, 4 e 5 %), sinterizada a 1150°C.



Fonte: Binder, (2009).

O coeficiente de atrito está abaixo de 0,2 para as ligas com teores de SiC acima de 2%. Na Tabela 1, para fins de comparação, estão listados valores típicos de coeficientes de atrito de outros materiais contendo grafita, além dos aços sinterizados autolubrificantes obtidos pela dissociação do SiC.

Tabela 1 – Coeficiente de atrito de diferentes materiais.

Material	Tipo	Coeficiente de Atrito
Fe+0,6C+3SiC	Volumétrico	0,11
Fe+0,6C+4Ni+3SiC	Volumétrico	0,06
Fe+4Ni+1Mo+3SiC	Volumétrico	0,04
Ferro fundido nodular	Volumétrico	0,5
DLC	Revestimento	0,15
Filme de MoS2	Revestimento	0,10

Fonte: Binder (2009)

O coeficiente de atrito dos compósitos autolubrificantes sinterizados com SiC é até uma ordem de grandeza menor do que o do ferro fundido nodular e até 3 vezes menor quando comparado ao filme de DLC, que é um dos lubrificantes sólidos comerciais mais utilizados atualmente. Estes resultados demonstram que os aços sinterizados autolubrificantes obtidos pela geração “in situ” de nódulos de grafite a partir da dissociação de SiC são adequados para a utilização onde lubrificação sólida é demandada.

2.2 MOLDAGEM DE PÓS METÁLICOS POR INJEÇÃO (MIM)

Em termos simples, a moldagem de pós metálicos por injeção (Metal Injection Molding - MIM) é um processo que envolve: a mistura de pós metálicos com um ligante polimérico; a moldagem do componente por injeção; a extração do ligante e, finalmente, a sinterização do produto. Quando comparada a uma peça fabricada por metalurgia do pó tradicional, a peça produzida por MIM tem uma densidade superior, formas mais complexas, propriedades mecânicas superiores, e um melhor acabamento de superfície. Além disso, as peças produzidas através do processo MIM dificilmente precisam de quaisquer outras operações secundárias de usinagem. As etapas de remoção do ligante e de sinterização são responsáveis por uma retração dimensional de 10 a 30 % (GERMAN; BOSE, 1997). Isto causa problemas na manutenção das estreitas tolerâncias e controle dimensional. Portanto, o processamento de componentes (peças) através

da moldagem por injeção de pós metálicos (MIM) requer um acompanhamento atento e um controle minucioso em todas as fases do processamento.

O processo MIM é utilizado principalmente na fabricação de peças com formas complexas, peças com melhores propriedades mecânicas, peças pré-ligadas e peças de metais que são de difícil usinagem.

2.2.1 Descrição do Processo MIM

A produção de peças através da moldagem de pós metálicos por injeção (MIM) é uma operação sequencial que começa desde a seleção dos pós metálicos até a sinterização. Cada passo é extremamente importante para o sucesso final do processo. O processo global pode ser descrito, dividindo-se nas seguintes etapas:

2.2.1.1 Características do Pó Metálico

A moldagem de pós metálicos por injeção tem como característica uma retração de cerca de 20%, passando de uma peça moldada a uma peça sinterizada (KIPPHUT; GERMAN, 1991). Devido a este fato, é imperativo obter-se uma elevada e homogênea densidade de empacotamento do pó metálico na massa de injeção; deste modo, a porosidade é minimizada antes da sinterização. Normalmente a fração máxima de empacotamento obtida com pós metálicos esféricos em um sistema contendo ligante orgânico varia entre 0,6-0,65. Partículas não uniformes e não esféricas em geral geram uma fração de empacotamento inferior e tendem a aglomerar-se facilmente durante o processamento (GERMAN, 1996). Partículas não uniformes também geram tensões térmicas durante a sinterização e, conseqüentemente, não são usadas na MIM. Além disso, o tamanho do pó é também muito importante na densidade de empacotamento. O tamanho das partículas de metal é governado pelas exigências de baixa energia de superfície durante a mistura/moldagem e de alta energia de superfície durante a sinterização. Devido a esses requisitos pós de forma esférica com um tamanho médio inferior a 20 μm são usados (GERMAN; BOSE, 1997).

2.2.1.2 Características dos Ligantes

O sistema ligante polimérico é utilizado como um veículo para transportar o pó metálico durante a etapa de moldagem das peças por

injeção. As peças somente injetadas são chamadas de “moldados” ou peça “a verde”. Normalmente, os ligantes utilizados são polímeros de baixo peso molecular e termoplástico. Os polímeros de baixo peso molecular utilizados são: parafina, cera de abelha e cera de carnaúba. O tamanho pequeno das cadeias dos polímeros de baixo peso molecular facilita o escoamento da mistura durante a moldagem do componente. Entretanto, estes polímeros não possuem rigidez suficiente para promover resistência ao componente injetado para o manuseio. Portanto, é necessária a adição de polímeros de cadeias maiores, de natureza termoplástica (GERMAN; BOSE, 1997), com a finalidade de promover uma boa sustentação ao moldado, principalmente nas etapas iniciais da remoção do sistema ligante. Isto fornece propriedades reológicas reprodutíveis e constantes para o sistema de ligante.

Um sistema de ligante deve incluir os componentes descritos a seguir:

a) Polímero termoplástico: é o componente que confere resistência mecânica ao moldado por injeção. Não pode ser afetado durante a primeira etapa de extração do sistema ligante. Soma até 50% em massa do total de ligante utilizado. Ex.: PE, PP, PS, POM (GERMAN; BOSE, 1997)

b) Plastificantes: melhoram a processabilidade do polímero alterando a viscosidade do sistema e aumentando a mobilidade das macromoléculas dos polímeros. Estes aditivos reduzem a temperatura de transição vítrea e de fusão, afetando também todas as propriedades mecânicas e físicas do polímero, tornando-o mais flexível, mas não alteram a natureza química das macromoléculas. São eliminados na primeira etapa de extração do ligante. Exemplos de plastificantes: parafina, dibutil ftalato, copolímero de isobutileno e buteno, óleos (de milho, de palma, de amendoim, vegetal). O óleo de palma é uma boa escolha devido ao seu alto grau de gordura saturada, resultando numa boa estabilidade térmica (GERMAN; BOSE, 1997).

c) Lubrificantes: Atuam internamente entre as moléculas do polímero, tendo a sua ação similar ao plastificante; também têm a ação de reduzir o atrito das partículas de polímero com os elementos de máquina utilizados no seu processamento e, conseqüentemente, sua aderência. Exemplos: álcool graxo, ácido graxo, amida de ácido graxo, éster de ácido dicarboxílico, parafina, cera de PE (GERMAN; BOSE, 1997).

d) Surfactantes: melhoram a molhabilidade da superfície sobre a qual se deposita. Os surfactantes controlam a energia livre de superfície

do pó metálico. Quando em baixa concentração, podem ser adsorvidos na superfície dos pós, causando a melhoria da molhabilidade.

e) Antioxidantes: são utilizados com o objetivo de inibir ou retardar o processo de oxidação do polímero e sua consequente degradação.

2.2.1.3 Mistura e Reologia do Sistema Pó/Ligante

Esta fase do processamento é de extrema importância para a produção bem sucedida das peças metálicas por meio de moldagem por injeção. A mistura deve ter densidade uniforme e estar livre de vazios, o que por sua vez determina a propriedade de fluxo da matéria-prima na moldagem, e da taxa de retração da peça durante a extração do ligante e na sinterização. Os moldados retraem uniformemente somente se o sistema polímero/metal estiver com a microdensidade consistente em toda a parte. Uma mistura ótima é obtida quando todas as partículas de pó estiverem uniformemente cobertas com uma fina camada de ligante. Esta condição se define como carregamento sólido ótimo (GERMAN; BOSE, 1997). Depois de misturados os pós com o sistema ligante a mistura deve ser granulada para facilitar a alimentação da injetora.

2.2.1.4 Moldagem

Nesta etapa do processo obtém-se a forma do componente desejado. A moldagem é realizada em equipamentos similares aos utilizados na injeção de polímeros termoplásticos. Algumas modificações são introduzidas na máquina injetora, a fim de prevenir eventual desgaste abrasivo a ser provocado pelas partículas de pó, e assegurar uniformidade no preenchimento do molde convencional. No processo de moldagem, a temperatura e a pressão da massa são controladas enquanto esta é levada à cavidade do molde e até o resfriamento e extração da peça (GERMAN, 1994; THÜMLER; OBERACKER, 1993). Após a injeção, é realizada a etapa de remoção do ligante.

2.2.1.5 Remoção do Sistema Ligante

A etapa de remoção do ligante (denominada de “debinding” em inglês) consiste em extrair o material orgânico do componente injetado. Esta é uma etapa crítica do processo, pois se a remoção não for feita da forma correta pode ocorrer defeitos e até a quebra da peça. A remoção

do ligante e a sinterização são etapas críticas para o controle dimensional dos componentes injetados. Durante a etapa da extração dos ligantes, a interação metal/ligante é gradualmente substituída pela força de coesão entre as partículas metálicas, ou seja, o início da formação dos contatos de continuidade da matéria (KIPPHUT; GERMAN, 1991).

Entre as técnicas empregadas na remoção do ligante pode-se destacar: remoção térmica (neutra, redutora, oxidante, a vácuo, leito poroso), catalítica, química (imersão em solvente, solvente em vapor, supercrítica) e assistida por plasma. As que mais têm sido difundidas são a extração química e a degradação térmica, que utilizam solventes e temperatura, respectivamente. Na extração química os polímeros de menor peso molecular são gradualmente dissolvidos através de um solvente (reagente químico), com ou sem aquecimento, deixando primeiramente, finos canais de poros. Após, com uma maior penetração do solvente, os poros já existentes crescem em tamanho e novos começam a aparecer. A eliminação dos constituintes solúveis do sistema ligante, do moldado, origina uma estrutura com porosidade aberta que favorece a saída do segundo polímero que se degrada a uma temperatura mais alta (chamado de polímero “esqueleto” ou “back bone”) que deve ser eliminado na etapa de extração térmica posterior.

A extração térmica do polímero restante é feita por mecanismos de evaporação e fluxo capilar através de calor, que causa a mudança de fase ou a degradação do polímero. As atmosferas para a remoção térmica podem ser várias: em meio oxidante, em atmosfera neutra ou redutora, a vácuo, em leito poroso ou por plasma (THÜMLER; OBERACKER, 1993; KIPPHUT; GERMAN, 1991). Deve-se ter muito cuidado com as taxas de aquecimento usadas, pois podem promover o aparecimento de defeitos, como: trincas, bolhas ou resíduos de carbono (PISCHANG; HUETTICH, 1996).

Durante a extração térmica, as peças são pré-sinterizadas, possibilitando seu manuseio em operações como a remoção de rebarbas e o próprio transporte até o local de sinterização, onde as mesmas serão sinterizadas em atmosfera controlada. A extração do ligante assistida por plasma (Plasma Assisted Debinding - PAD) é um processo recente, desenvolvido a partir de 1997 pelos pesquisadores do Labmat (KLEIN et al., 2003). Na extração denominada PAD o ligante é bombardeado por elétrons; isso gera a quebra das cadeias poliméricas, resultando em gases que são facilmente removidos, proporcionando uma maior taxa da extração em comparação a extração térmica.

2.2.1.6 Sinterização

A sinterização pode ser definida como um tratamento térmico, sob condições controladas de temperatura, tempo, atmosfera e velocidade de aquecimento e resfriamento. Nesta etapa há a formação de continuidade de matéria entre as partículas e a peça adquire as propriedades desejadas de densidade, dureza e resistência mecânica. No processo de moldagem de pós por injeção, a sinterização é a principal responsável pela densificação do material, já que durante a moldagem as partículas de pó não sofrem qualquer tipo de deformação plástica como na metalurgia do pó tradicional. As temperaturas de patamar de sinterização utilizadas variam de acordo com o tipo de material a ser processado. Para aços, a faixa de temperatura varia, basicamente, entre 1150 °C e 1350 °C (GERMAN, R M, BOSE, A, 1997). Embora o processo de sinterização seja um processo contínuo com evolução gradativa, para efeitos didáticos pode ser subdividido, em três estágios, que são:

1) Na primeira etapa ocorre a formação de contatos de continuidade de matéria: os contatos mecânicos entre as partículas tornam-se contínuos, formando o pescoço, denominado de contato de sinterização ou “*neck*”, mas ainda é possível identificar individualmente as partículas. A porosidade é completamente interconectada (estrutura de poros comunicantes), e a forma do poro é totalmente irregular;

2) A segunda etapa ocorre o crescimento dos contatos de continuidade de matéria formados, levando a gradativa densificação: crescimento acentuado e contínuo dos “*necks*” entre as partículas, resultando na sua gradativa perda identidade. Neste estágio o sinterizado apresenta duas “fases” contínuas: a do material (fases sólida) e a “vazia” (rede interligada de poros). O tamanho de grão cresce, resultando em uma nova microestrutura. A maior parte da retração ocorre neste estágio;

3) O terceiro estágio é caracterizado pelo gradativo isolamento, arredondamento e coalescimento dos poros. É o estágio final da sinterização, onde os eventos listados ocorrem simultaneamente, conjugado a um excessivo crescimento de grão. A densificação do componente está entre 90 e 95% da densidade teórica.

A etapa de sinterização caracteriza-se por uma grande retração dimensional dos componentes, já que após a remoção do ligante, o componente encontra-se com uma imensa rede de poros interconectados. O processo de moldagem de pós por injeção apresenta

usualmente uma retração linear superior a 10%, e em algumas situações pode atingir valores da ordem de 30%. A sinterização, entendida termodinamicamente como o transporte de matéria ativada termicamente, pode ser governada por diferentes mecanismos de transporte de massa, que são principalmente processos de difusão.

Os mecanismos de transporte podem ser divididos em duas classes: 1) movimento individual de átomos ou íons: difusão superficial, difusão volumétrica, difusão em contornos de grãos, evaporação e recondensação; 2) movimento coletivo: fluxo plástico, fluxo viscoso, deslizamento em contorno de grão e rotação de partículas. Apesar dos mecanismos atuarem simultaneamente, um ou outro é mais representativo que os demais, dependendo do liga em sinterização e dos parâmetros de sinterização utilizados. Os mecanismos de maior importância na moldagem de pós metálicos por injeção são a difusão volumétrica através de vacâncias e a difusão em contorno de grão. A difusão por vacâncias está diretamente relacionada ao raio de curvatura formado entre as partículas de pós em contato no estágio inicial de sinterização. No início do processo de sinterização, as partículas de pós estão unidas por forças de baixa atração. Estes pequenos contatos entre as partículas formam um raio de curva negativo nesta região. No contato entre as partículas, de acordo com o teorema de Laplace e com a equação de Kelvin - Thompson, a concentração de vacâncias será maior que no restante da partícula, onde o raio de curvatura é positivo. Este gradiente de potencial termodinâmico é a força motriz para a ocorrência de um fluxo de átomos para o contato, promovendo seu crescimento.

2.3 PRINCIPAIS MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO PARA MATERIAIS A BASE DE CARBONO

A determinação da estrutura envolve a determinação da composição química, quantidade, tamanho, forma e distribuição das fases. A indicação da natureza, quantidade e distribuição dos defeitos cristalinos também é, em muitos casos, necessária. Além disso, a orientação preferencial das fases (textura e microtextura) e a diferença de orientação entre elas (mesotextura) também tem estreita relação com o comportamento dos materiais. (PADILHA, 1997)

A determinação da estrutura cristalina de materiais normalmente envolve a utilização de diferentes técnicas qualitativas, tais como: difração de raios X, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão (modo imagem, difração de elétrons e alta

resolução) e espectroscopia Raman. A composição química das fases e microrregiões pode ser estudada com uma dezena de técnicas, sendo as mais utilizadas as análises de raios X por comprimentos de onda (WDS) ou por dispersão de energia (EDS).

As técnicas mais utilizadas para caracterizar materiais à base de carbono são: Espectroscopia Raman (ER) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Difração de Elétrons (DE).

A seguir será apresentado um apanhado destas técnicas voltadas para a caracterização de materiais a base de carbono.

2.3.1 Espectroscopia Raman e Seu Uso na Caracterização de Materiais Carbonosos

O efeito Raman foi descrito pelos físicos indianos Chandrasekhara Venkata Raman e Krishnan, no ano de 1928, quando publicaram um artigo na revista *Nature*, descrevendo este novo tipo de radiação secundária. Tal fenômeno foi chamando de efeito Raman. Em 1930, obtiveram o prêmio Nobel de física, pela descoberta. A espectroscopia Raman é uma forma de espectroscopia vibracional e é extremamente sensível à simetria e a vibração da estrutura molecular. As moléculas e redes cristalinas apresentam constantes movimentos vibracionais e rotacionais entre as ligações dos íons ou átomos. Dependendo da massa e do tipo de ligação química da molécula as oscilações ocorrem em frequências bem determinadas. Cada um dos movimentos vibracionais e rotacionais da molécula corresponderá a um determinado valor de energia molecular. As bandas Raman surgem a partir de uma mudança na polarizabilidade da molécula.

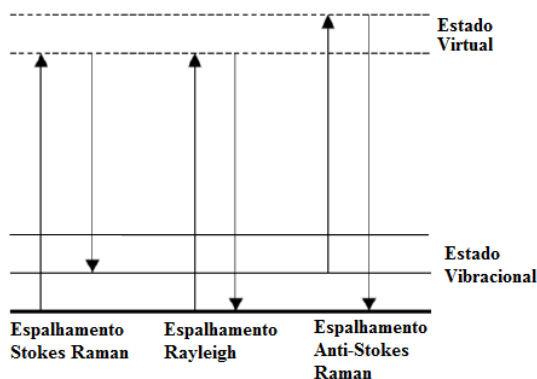
Na espectroscopia Raman, uma luz monocromática incide sobre a amostra. Essa luz é espelhada pela amostra resultando em um espectro que associa a intensidade de fótons espalhados com sua frequência (FERRARO; NAKAMOTO; BROWN, 2002). Essa é uma técnica não destrutiva, com resolução lateral em escala micrométrica, é versátil, uma vez que pode ser utilizada em amostras líquidas, sólidas ou gasosas.

A espectroscopia Raman foi uma das técnicas de caracterização estrutural utilizada neste estudo. Por tanto, serão apresentados os aspectos fundamentais para a definição do efeito Raman e, também, os aspectos do espalhamento Raman nas amostras de carbono.

2.3.1.1 Descrição física do espalhamento Raman

A grande maioria dos fótons espalhados tem exatamente o mesmo comprimento de onda que os fótons incidentes, ou seja, o fóton absorvido e o emitido tem a mesma energia ($\hbar\omega_i = \hbar\omega_f$), significando o retorno dos elétrons para o mesmo estado inicial de vibração. Este tipo de espalhamento é conhecido como espalhamento elástico ou espalhamento Rayleigh (como mostrado na Figura 16). Uma pequena parcela dessa radiação espalhada apresenta comprimento de onda diferente do comprimento de onda incidente, isto é, o elétron retorna para outro estado final de vibração, chamado de espalhamento Raman. Quando o nível de energia final é menor que o nível inicial, chamamos de espalhamento anti-Stokes Raman. O espalhamento anti-Stokes Raman ocorre quando o nível de energia final é maior que o nível inicial e ocorre com menor frequência, quando comparado ao espalhamento Stokes. Informações mais detalhadas sobre espalhamento Raman podem ser encontradas nas referências (WU, 2008; BRINTLINGER et al., 2002; WEBER; MERLIN, 2000). O espalhamento Raman é uma forma de espalhamento inelástico é mostrado nos processos da esquerda (Stokes) e a direita (anti-Stokes), na Figura 16. Aproximadamente 0,001% da luz incidente produz o sinal inelástico Raman

Figura 16 - Esquema ilustrativo do processo do espalhamento Raman e Rayleigh.



Ferraro, Nakamoto e Brown, (2002)

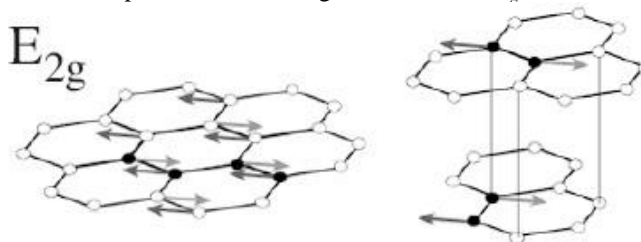
2.3.1.2 Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman

Uma das técnicas amplamente utilizada na caracterização de materiais carbonosos tem sido a espectroscopia de espalhamento Raman. A microfocalização possibilita realizar as análises com bastante precisão, com isso as diferentes formas que compõem as amostras, cristalinas e amorfas, são facilmente identificadas.

Os filmes de diamante apresentam um pico bem marcante em 1332 cm^{-1} , referente às ligações do tipo sp^3 e bandas em 1355 a 1550 cm^{-1} que são indicativos à presença de grafite desordenado e carbonos amorfos (ETZ; HURST; FELDMAN, 2001). Nos filmes de DLC os espectros Raman apresentam bandas largas, típicas de materiais amorfos desordenados (FERRARI; ROBERTSON, 2001; FERRARI; ROBERTSON, 2000).

A partir deste ponto, a atenção foi concentrada na compreensão conceitual do espalhamento Raman para o grafite. Para os materiais grafíticos, a região do início do espectro entre 1000 e 1800 cm^{-1} , é a região referente às bandas D, G e D'. A banda G (1500 a 1600 cm^{-1}) é um modo de primeira ordem com simetria E_{2g} (Figura 17), as bandas D (1200 a 1400 cm^{-1}) e D' (1600 - 1630 cm^{-1}), surgem devido aos processos Raman de dupla ressonância (DR).

Figura 17 – Modo de primeira ordem do grafite, simetria E_{2g} .



Fonte: Gupta (2009)

Os processos Raman de dupla ressonância são conhecidos como processos de segunda ordem e proporcionam um aumento ressonante da intensidade Raman, por meio de dois processos de espalhamento consecutivos, sendo um elástico devido a um defeito e outro de emissão (ou absorção) inelástica (THOMSEM; REICH, 2000; BATAGURA; IVANOV 1987; THOMSEN, et al., 2000). Um elétron com momento inicial k é primeiro excitado para uma energia E_i pelo fóton incidente,

espalhado ao estado $k+q$, $[E(k+q)]$ e então retroespalhado ao estado k , $[E_r(k)]$, e finalmente é recombinado com um buraco para fornecer o fóton espalhado. Em materiais carbonosos as bandas D e D' têm sido frequentemente atribuídas à desordem induzida, causada por efeito de distorção na rede ou da dimensão finita de partículas, ou seja, a dimensão do domínio planar do cristal de grafite (LI, et al., 1997; NEMANICH; SOLIN; 1979). Tal efeito pode ser explicado através da dupla ressonância (THOMSEM; REICH, 2000; BATAGURA; IVANOV 1987; THOMSEN, et al., 2000). No processo de dupla ressonância (DR) para o pico D assume-se que o elétron regressa por meio do espalhamento elástico por um defeito ao ponto original no espaço de momento. Assim, o modelo também explica por que a intensidade da banda D aumenta com o aumento da desordem, e que a banda D pode ser utilizada como um valioso instrumento de caracterização. Porém, se o elétron de regresso ao invés de ter sido espalhado por um defeito tivesse sido espalhado por um fônon com momentum oposto $-q$ ao espaço k , este processo não precisaria de um defeito e o pico não dependeria da desordem; é isso que acontece com o pico da banda 2D. A banda 2D está situada em frequências mais altas do espectro Raman com pico em $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$. A banda 2D é muito importante, pois ela pode ser utilizada para caracterizar e para distinguir os diferentes tipos de grafeno em termos de número de camadas e forma do empilhamento destas camadas. Os picos de menores intensidades na região de altas frequências podem ser atribuídos tanto a sobretom (“*overtones*”), quanto há combinações de modos, isto é, processos que envolvem dois ou mais fônons, ou processos de dupla ressonância.

A Figura 18 mostra a primeira e a segunda ordem dos espectros Raman de um carbono livre de defeitos (Figura 18 (a)) e um com defeitos (Figura 18 (b)), respectivamente.

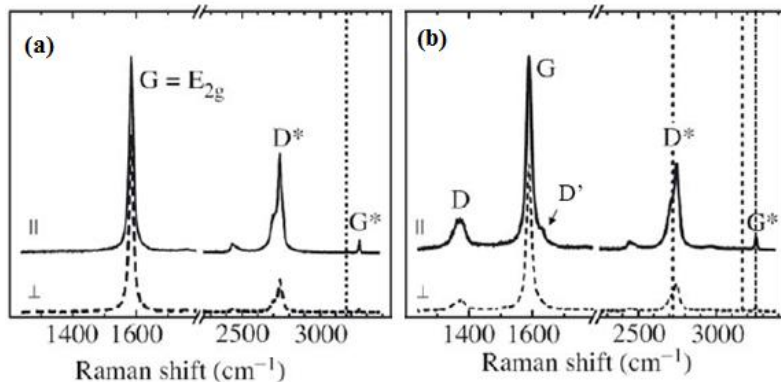
A banda G para grafite sem defeitos é isotrópica, isto é independe da polarização, mostrando a mesma intensidade, tanto para a polarização paralela quanto para a cruzada (Figura 18 (a)), enquanto que a banda G do grafite com defeitos, não. A relação da intensidade da banda G para polarização paralela (\parallel) e cruzada (\perp) é $I^\perp/I^\parallel \sim 3/4$ (Figura 18 (b)); essa relação assegura que os cristais de grafite são pequenos e aleatoriamente orientados para o grafite com defeitos (CARDONA, 1982).

Na amostra bem ordenada, livre de defeitos (Figura 18 (a)), o primeiro pico do Raman aparece em $\sim 1582 \text{ cm}^{-1}$ é o modo de primeira ordem com simetria E_{2g} . Há um modo E_{2g} em uma frequência baixa menor que 42 cm^{-1} ; porém, esse modo é bem fraco. Dois picos de

segunda ordem aparecem em $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 3250 \text{ cm}^{-1}$. Na literatura mais antiga, $\sim 3250 \text{ cm}^{-1}$ era considerado um sobretom do modo E_{2g} . Atualmente sabe-se que este pico não é um sobretom da banda G, mas origina-se da dupla ressonância e envolve dois fônons do ramo ótico mais alto (LO).

Para o grafite com defeitos, dois picos adicionais aparecem no início do espectro Raman ~ 1350 e 1620 cm^{-1} e são definidos como as bandas D e D', respectivamente. Uma vez que eles somente aparecem em conexão com a desordem, são referenciadas como bandas de desordem induzida. Curiosamente, os dados de 2ª ordem Raman não apresentam quase nenhuma diferença na posição e intensidade dos picos comparando o grafite com defeitos e sem defeitos. As linhas pontilhadas são desenhadas em duas vezes as frequências das bandas D, G e D' na Figura 18 (b). Na literatura mais antiga, picos em $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ e 3250 cm^{-1} são chamados D* e G*, tal como assinalado na Figura 18. Como eles aparecem em quase duas vezes a frequência da banda D e D', passou-se a chamá-los de 2D e 2D' como foi usado nesta tese.

Figura 18 - Espectro Raman de 1ª e 2ª ordem, (a) para o grafite perfeitamente cristalino e (b) grafite desordenado.



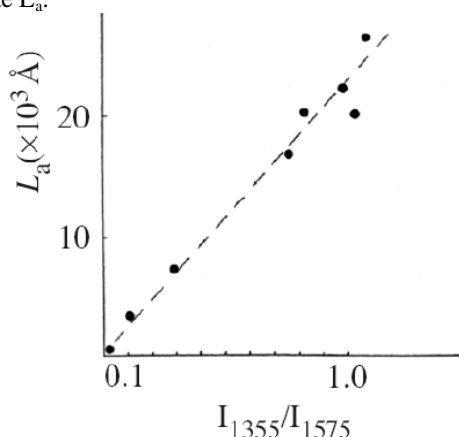
Fonte: Reich e Thomsen (2004).

Existem várias características interessantes no espectro Raman de grafite, como o aparecimento de picos Raman não ativos (bandas de defeito induzido, D e D') nos espectros Raman de primeira ordem e a intensidade excepcionalmente elevada e nitidez para os picos de segunda ordem. O comportamento dispersivo (posição do pico depende da frequência de excitação) dos picos Raman (D, D', 2D, 2D', etc.).

Este comportamento dispersivo Raman no grafite mais tarde foi explicado e atribuído à teoria de DR sendo aplicado por outros pesquisadores para explicar muitas das propriedades não triviais de espalhamento Raman no grafite, maiores detalhes e revisões, podem ser encontradas nas referências: Pimenta et al. (2007), Reich e Thomsen (2004), Thomsen e Reich (2000) e Dresselhaus et al. (2005).

Outra informação importante e interessante contida no espectro Raman dos materiais grafíticos é a relação entre os picos D e G, como apresentado por Tuinstra e Koenig (1970a). A Figura 19 apresenta a dependência da intensidade I_D/I_G , onde Tuinstra e Koenig (1970a) observaram a presença da banda D no grafite desordenado e também realizaram um estudo sistemático Raman (TUINSTR; KOENIG, 1970b) em amostras de fibras de grafite com diferentes tamanho de cristalito L_a . Neste estudo Tuinstra e Koenig (1970a) concluíram que a relação da intensidade das bandas D e G (I_D/I_G) é inversamente proporcional ao tamanho de cristalito L_a , que foram obtidos a partir da largura dos picos de difração de raios X. Mais tarde Wang, Alsmeyer e Mecerrey, (1990) mostraram que a presença da banda D não está limitada ao tamanho do cristalito L_a do grafite, a quebra de simetria é suficiente para observação da banda D. Eles observaram a banda D em um carbono pirolítico altamente orientado (HOPG) eletroquimicamente oxidado onde o L_a permaneceu o mesmo. A banda D, portanto, aparece com defeitos, independentemente do tipo de desordem.

Figura 19 – Dependência da intensidade relativa de banda D e G do tamanho do cristalito do grafite L_a .



Fonte: Tuinstra e Koenig (1970a).

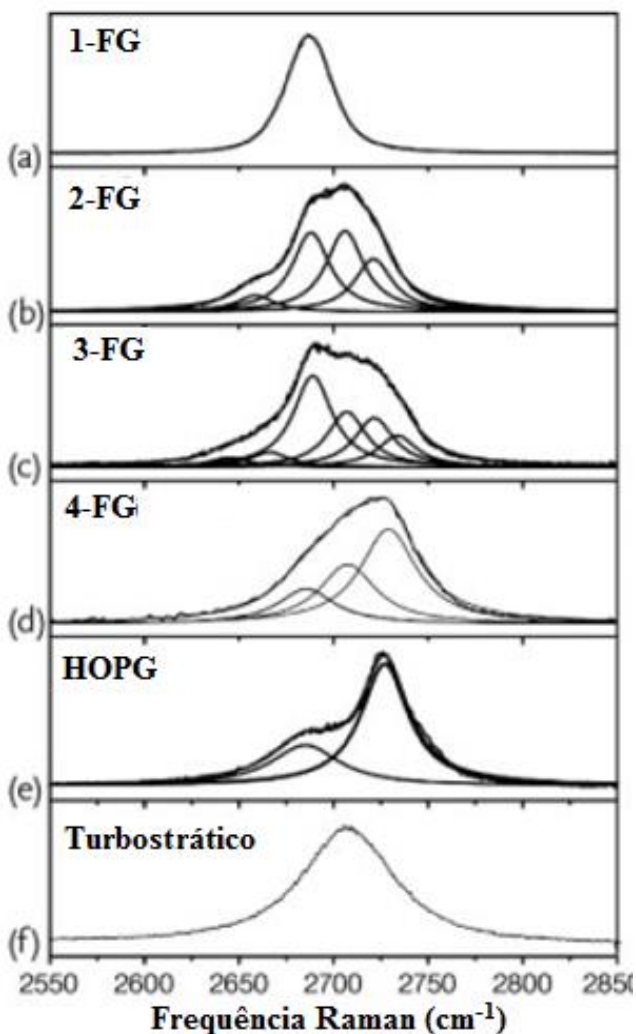
Outra característica interessante observada no espectro Raman é a dependência da banda 2D ($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$) com o número de camadas grafeno e o tipo de empilhamento. Sendo assim, a banda 2D é muito importante pois ela pode ser utilizada para caracterizar e para distinguir os diferentes tipos de grafeno em termos de número de camadas e forma do empilhamento destas camadas, veja a Figura 20.

Uma vez que a estrutura eletrônica do grafeno muda com o empilhamento das camadas, tais mudanças na banda 2D podem ser explicadas através da dupla de ressonância, que é mais sensível para a banda 2D. Grafeno com duas camadas tem uma banda 2D (Figura 20 (b)), mais rica do que seu equivalente com uma única camada (Figura 20 (a)) devido à sua estrutura eletrônica especial, composta por duas bandas de condução e duas bandas de valência. A partir, do processo de DR do grafeno bicamada com empilhamento AB, é possível distinguir quatro Lorentzianas no espectro Raman (Figura 20 (b)) com a largura a meia altura (*FWHM*) com $\sim 24 \text{ cm}^{-1}$ cada pico. Para o grafeno com uma única camada, a banda 2D do espectro Raman, pode ser ajustada por uma única função Lorentziana (Figura 20 (b)), com “*FWHM*” entre $24\text{-}30 \text{ cm}^{-1}$. Para o grafeno, a intensidade da banda 2D é maior do que a intensidade da banda G e a razão entre as duas bandas (I_{2D}/I_G) é tipicamente 4, sendo esta uma forte indicação da qualidade do grafeno (FERRARI, 2007). A situação fica ainda mais complexa para N-camada de grafeno ($N > 3$), apesar do espectro da banda 2D começar a ficar mais simples na aparência, para Elaser $2,41 \text{ eV}$ (Figura 20 (d)) para 4-FG), convergindo para uma estrutura de dois picos em grafite pirolítico altamente orientado (HOPG, $N \rightarrow \infty$, Figura 20 (e)). A estrutura de dois picos da banda 2D para o HOPG (Figura 20 (e)) é o resultado de uma convolução de um número infinito de processos de DR permitidos, passando a ser um elétron tridimensional e dispersão de fônons.

Cançado et al. (2008) discutem uma aproximação para a compreensão da evolução da banda 2D no espectro de Raman do grafeno monocamada, bicamada e para o grafite (HOPG). O Grafite turbostrático apresenta apenas um único pico em 2D, e devem ser tomados cuidados quanto à atribuição do número de camadas de acordo com o aspecto da banda 2D. O único pico 2D para o grafite turbostrático é ligeiramente deslocado para direita ($\sim 8 \text{ cm}^{-1}$) a partir do pico 2D, para o grafeno. Devido à característica da dependência da forma e da posição da banda 2D, com número de camadas, vários autores estabeleceram estratégias simples para determinar o número de camadas de grafenos nas amostras. A evolução da banda 2D em relação à banda G no grafeno e no grafite tem sido estudada extensivamente devido à

sua importância em distinguir o número de camadas de uma dada amostra (FERRARI; MEYER, 2006, GUPTA et al., 2006.; GRAF et al., 2007, GUPTA, 2009).

Figura 20 – A banda 2D Raman medida com $E_{\text{laser}} = 2,41$ eV para: 1-FG (a); 2-FG(b); 3-FG(c); 4-FG(d); HOPG(e) e grafite turbostrático (f). (FG=Folha Grafeno)



Fonte: Jorio et al. (2011)

2.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia de transmissão é uma técnica poderosa na observação direta de estruturas, através da formação de imagens a níveis atômicos. Nesta técnica também se pode gerar padrões de difração que apresentam informações da estrutura do cristal, pois a estrutura periódica de um sólido cristalino age como uma rede de difração, espalhando os elétrons de um modo previsível. A combinação do padrão de difração (PD) e da imagem é uma ferramenta poderosa para a caracterização de cristais e seus defeitos. Outro recurso de que também pode ser utilizado na microscopia de transmissão é o campo claro (*Bright Field* (BF)) e o campo escuro (*Dark Field* (DF)).

2.3.2.1 Princípios da microscopia eletrônica de transmissão

Um dos maiores atrativos da microscopia eletrônica é o fato de o tamanho do elétron ser menor que o tamanho do átomo; teoricamente, seria possível visualizar os átomos utilizando a microscopia eletrônica. Na microscopia de luz a resolução de imagem é imposta pelo comprimento de onda da luz visível. Os microscópios eletrônicos foram desenvolvidos para suprir essa limitação.

A resolução de um MET é complexa e depende de diversas funções do instrumento, em uma aproximação básica da resolução de uma imagem é descrita em termos de critério clássico de *Rayleigh*, que afirma que a menor distância pode ser resolvida por:

$$\delta = \frac{0,6\lambda}{\mu \sin \beta} \quad (1)$$

Na equação acima, λ é o comprimento de onda da radiação, μ é o índice de refração do meio de visualização, β o semiângulo de coleção da lente de aumento. Por razões de simplicidade, podemos aproximar μ e β (que é por vezes chamada de abertura numérica) e assim a resolução é igual à cerca de metade do comprimento de onda da luz.

A equação de Louis de Broglie mostra que o comprimento de onda dos elétrons está relacionado com a sua energia (E) e ignorando os efeitos relativísticos, pode se mostrar aproximadamente (ignorando a inconsistência em unidades):

$$\lambda = \frac{1.22}{E^{1/2}} \quad (2)$$

Nesta equação E é dado em elétron-volts (eV) e λ é dado em nm. Assim, a partir da equação 2, para um elétron com 100 keV seu comprimento de onda será de $\lambda \sim 4$ pm (0,004 nm), muito menor do que o diâmetro de um átomo (WILLIAMS; CARTER, 2009). Ou seja, por esta equação, o comprimento de onda dos elétrons determina o limite de resolução e, a partir de pequenos λ são obtidas maiores resoluções. Na equação mostrada acima se considera um microscópio perfeito; entretanto, devem-se considerar as aberrações e limitações dos microscópios, que reduzem a resolução (FULTZ; HOWE, 2008). O limite de resolução em um MET é tipicamente relacionado ao limite de informação do microscópio. Um valor comumente utilizado é um valor de corte da função transferência de contraste. A frequência de corte, q_{\max} para a função de transferência pode ser aproximada com a seguinte equação (3), onde C_s é o coeficiente de aberração esférica e λ é o comprimento de onda do elétron.

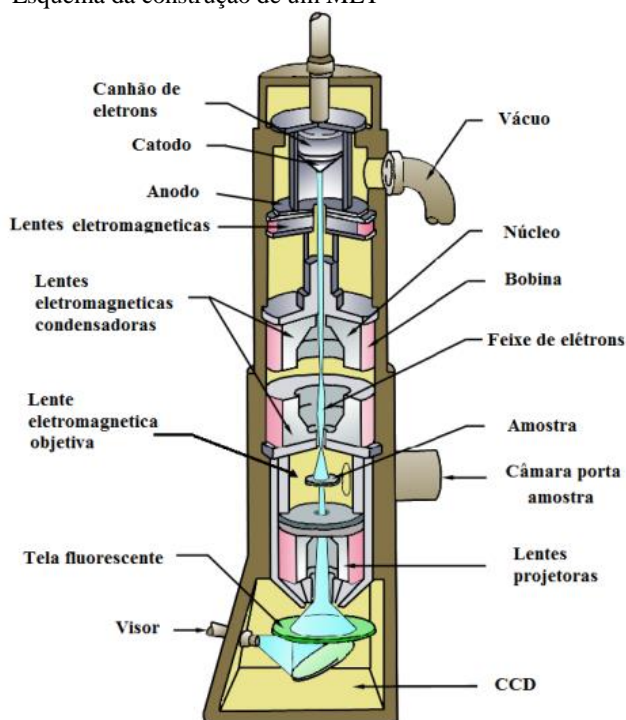
$$q_{\max} = \frac{1}{0,67(C_s \lambda^3)^{1/4}} \quad (3)$$

Na sua construção, o microscópio eletrônico de transmissão é semelhante ao microscópio de transmissão de luz, porém não utiliza a luz e sim um o fluxo de elétrons de alta velocidade produzidos por um canhão de elétrons, e colimados por uma série de bobinas eletromagnéticas ao invés de lentes de vidro. O feixe colimado de elétrons passa através da amostra e através das lentes objetivas e projetoras. A imagem formada na tela fluorescente é bidimensional devido à diferença de absorção dos elétrons pela amostra e apresenta áreas claras e escuras, no caso de pouca absorção de elétrons e de maior absorção de elétrons, respectivamente (ROCHOW; TUCKER, 1994).

O esquema da Figura 21 mostra a construção de um MET. O mesmo possui de cinco a seis lentes magnéticas e algumas bobinas eletromagnéticas que fazem a deflexão do feixe; também tem aberturas localizadas ao longo do caminho ótico. Os componentes que se destacam por sua importância, devido ao fenômeno de difração, são as lentes objetivas, a abertura da objetiva e a abertura de área selecionada (SAD). As lentes condensadoras servem para produção de um feixe

paralelo e de suficiente intensidade incidente na superfície da tela fluorescente.

Figura 21 - Esquema da construção de um MET



Fonte: Wieligor (2010), adaptada pela autora.

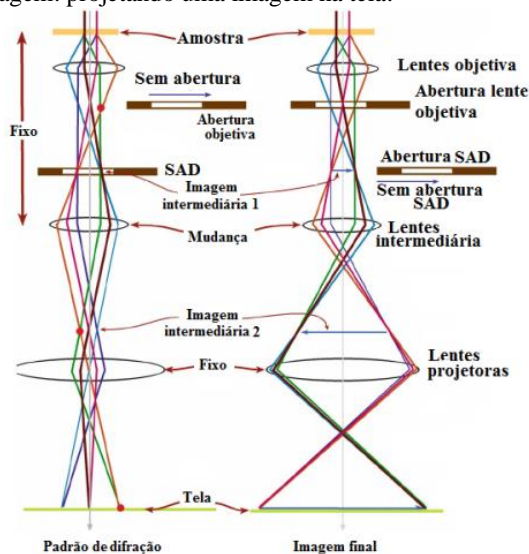
Além da formação da imagem, também é possível realizar no MET a técnica de difração de elétrons. Uma vez que a estrutura cristalina periódica atua como uma rede de difração, os elétrons passam através da amostra fina e são difratados. A distribuição espacial dos elétrons difratados é conhecida como padrão de difração de elétrons e a sua análise pode proporcionar informações adicionais sobre a estrutura cristalina da amostra, o arranjo dos átomos. Informações semelhantes podem ser obtidas por difração de raios-X, mas esta técnica requer grande volume de amostras (FULTZ; HOWE, 2008).

O uso eficiente da informação contida em uma imagem de elétrons, muitas vezes requer uma comparação com o padrão de difração

dos elétrons; as técnicas se complementam e tornam-se uma ferramenta muito poderosa na caracterização de materiais.

Nos METs modernos, o padrão de difração pode ser obtido a partir de regiões como 0,5 micrometros usando o modo de difração de área selecionada, ou mesmo, a partir de uma partícula individual, ou nanocristalina de 10 Å, utilizando o modo de difração de feixe convergente ou nanodifração (FULTZ; HOWE, 2008). Nos dois métodos obtém-se como resultado um padrão de difração bidimensional com pontos, situado mais ou menos simetricamente, dependendo da orientação do cristal. Um diagrama simples da formação da imagem MET e do padrão, são mostrados na Figura 22 (a) e (b).

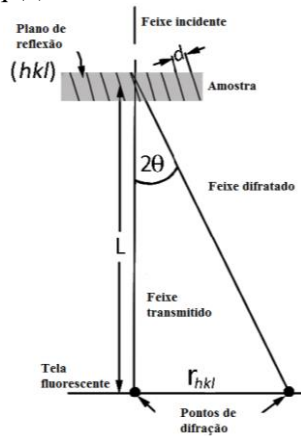
Figura 22 – Dois modos básicos de operações do sistema de MET, (a) Modo de difração: projetando um padrão de difração na tela de visualização e (b) modo de imagem: projetando uma imagem na tela.



Fonte: Williams e Carter (2009), adaptada pela autora.

Na Figura 23 pode ser observado o processo de difração dos planos empilhados da rede cristalina. O padrão de difração representa um ponto do espaço recíproco que satisfaz a um plano (hkl) no espaço real. O espaçamento entre os pontos da rede da rede recíproca (padrão de difração) (hkl) é igual ao inverso do espaçamento d entre os planos (hkl) do espaço real.

Figura 23 – Geometria para difração de elétrons e definição de comprimento câmara L . O comprimento de onda dos elétrons é λ e a constante de câmara Eq.(8).



Fonte: Fultz e Howe, (2008), adaptada pela autora.

Os elétrons, por terem comprimento de onda muito menor do que os comprimentos de onda dos raios-X, a lei de Bragg "funciona" para os planos cristalográficos que são quase paralelos ao feixe de elétrons original sem perturbações. É necessário um pequeno volume da amostra, normalmente de 10-50 nm de espessura (FULTZ; HOWE, 2008).

A distância entre os pontos de difração ao ponto central pode ser do PD e é usada para determinar os espaçamentos d dos cristais. Para aplicar a "equação de câmara" é preciso descrever a equação de Bragg:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (4)$$

Assumindo para os elétrons de um ângulo muito pequeno $\Theta = 0,14$ (ou 2.5×10^{-3} radianos para um espaçamento de cristal de 0,5 nm e elétrons 200KV), (Champness, 2001), tem-se:

$$\sin \theta \sim \tan(\theta) \sim \frac{1}{2} \tan(2\theta) \quad (5)$$

Para a geometria da Figura 23 tem-se:

$$\tan(2\theta) = \frac{r}{L} \quad (6)$$

Combinando as equações (5) e (6) com a lei de Bragg:

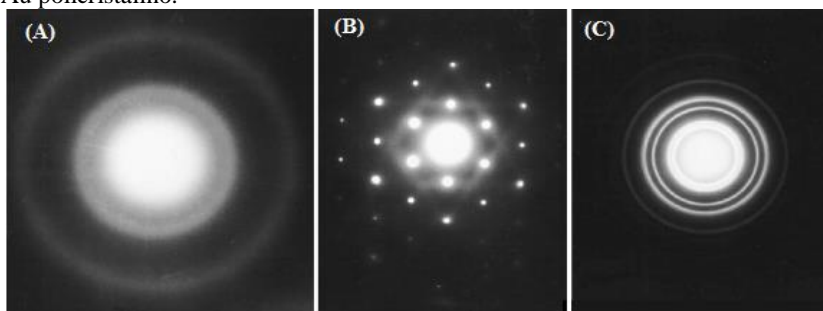
$$2d \frac{1}{2} \frac{r}{L} = \lambda \quad (7)$$

$$rd = \lambda L \quad (8)$$

A equação (8), é a equação do comprimento de câmara, que permite determinar o espaçamento interplanar d .

Se a amostra for amorfa, o padrão de difração é formado por anéis ou elipses difusos (Figura 24 (a)); se a amostra é um cristal, então o padrão de difração tem uma série de pontos discretos alinhados (Figura 24 (b)), se a amostra for policristalina o padrão de difração é composto por anéis concêntricos (Figura 24 (c)), como pode ser visto, na Figura 24.

Figura 24 – Vários tipos de PD obtidos a partir de uma gama de materiais convencionais em MET 100 kV: (a) carbono amorfo, (b) monocristal de Al, (c) Au policristalino.

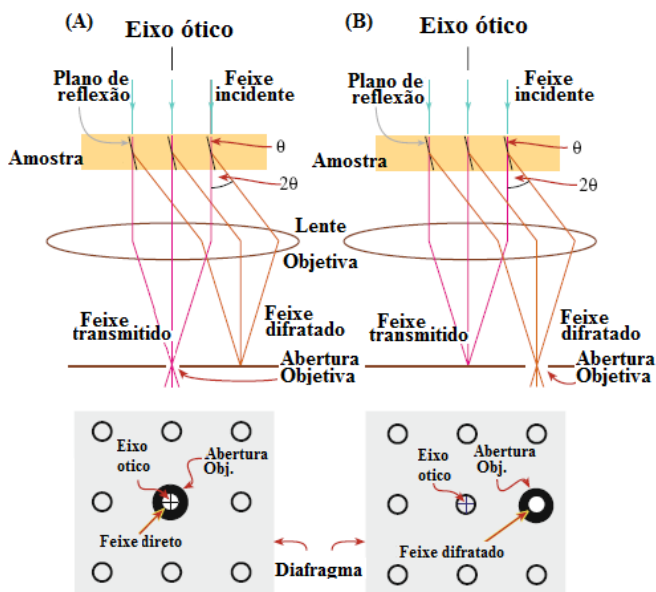


Fonte: Williams e Carter (2009), adaptada pela autora.

As amostras quase sempre contêm defeitos e a microscopia de transmissão é uma ferramenta importante na caracterização destes defeitos. Uma vez que os defeitos podem ter uma forte influência sobre

as propriedades do material, a sua investigação e análise são necessárias. A possibilidade de aquisição simultânea de imagens e os padrões de difração, com informações do espaço recíproco, é provavelmente o recurso mais valioso de microscópio eletrônico de transmissão. Com base nas informações já apresentadas quanto à formação da imagem em MET e formação do padrão de difração, pode-se introduzir um conceito de campo claro (BF) e campo escuro (DF). As imagens de BF são adquiridas a partir da seleção do feixe transmitido (Figura 25 (a)), ou seja, do ponto central do PD. Para as imagens de DF são selecionados pontos difratados do PD (Figura 25 (b)).

Figura 25 – Diagramas de raio, que mostram como a lente objetiva e a abertura da objetiva são utilizadas em combinação para a produção de (a) uma imagem formada a partir do campo claro pelo feixe direto e (b) uma imagem de campo escuro, deslocando a abertura para o feixe difratado.



Fonte: Williams e Carter (2009), adaptada pela autora.

A operação do MET no modo BF é a mais comum. Neste modo, a formação de contraste é ocasionada diretamente pela absorção dos elétrons na amostra. Regiões mais grossas da amostra, ou regiões com um número atômico maior, aparecerão escuras, enquanto que as regiões com nenhuma amostra no caminho do feixe irão aparecer claras; por

esse motivo esse modo é chamado de campo claro. A imagem é de fato considerada como uma simples projeção bidimensional da amostra a partir do eixo óptico. As imagens de DF (Figura 25 (b)) são formadas pelos elétrons que são difratados pela rede cristalina do material favorecendo, desta forma, a identificação de qualquer formação de precipitados ou material cristalino. No modo DF a abertura objetiva é posicionada para selecionar as reflexões de Bragg desejadas; portanto, apenas as partes da amostra que estão fazendo os elétrons se espalhar são projetadas na imagem; o restante da amostra aparece escuro.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

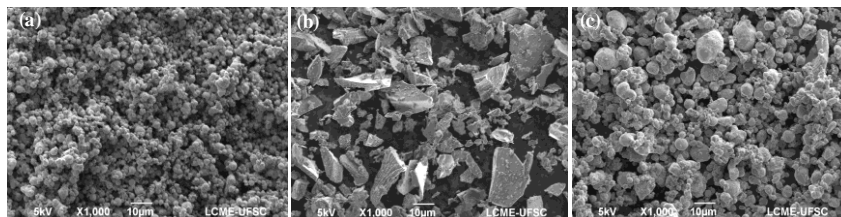
Neste capítulo, será apresentado o processo para obtenção das amostras, assim como as matérias-primas utilizadas para produção das ligas para formação dos nódulos de grafite. Também serão mostradas as várias técnicas experimentais utilizadas nesta tese para caracterização dos nódulos de grafite, como: microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia Raman.

3.1 MATÉRIAS-PRIMAS E PROCESSAMENTO

O processo de produção utilizado para a obtenção das amostras foi a técnica de moldagem de pós metálicos por injeção (MIM). O estudo foi realizado utilizando os sistemas de liga Fe-Si-C e Fe-Si-C-Ni.

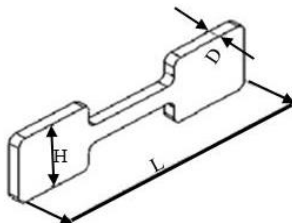
A Figura 26 mostra uma imagem de MEV dos pós utilizados para a fabricação das amostras de estudo. Para a matriz foi utilizado o pó de ferro OM-CL (Figura 26 (a)) produzido via processo carbonila pela empresa BASF. Este pó tem um teor de oxigênio de no máximo 0,3% em massa e um teor de carbono de máximo 0,9% em massa (dados do fabricante). Segundo Binder (2009), durante o processo de sinterização assistido por plasma, a partir da temperatura de 850 °C ocorre uma perda de carbono de aproximadamente 0,3% em massa, restando em torno de 0,6% de carbono em massa nas amostras após a sua sinterização. O tamanho médio das partículas do pó de ferro é de 6,84 μm . Como fase precursora para a geração dos nódulos de grafite foi utilizado o carbetto de silício (SiC) com tamanho médio de partícula de 10 μm (Figura 26 (b)). O carbetto de silício utilizado apresenta o politipo 6H (estrutura espacial hexagonal) como fase predominante. O carbetto de silício 6H tem um arranjo espacial de seis camadas de carbetto de silício com geometria hexagonal. O níquel, utilizado como elemento de liga, foi adicionado na forma de pó de níquel elementar com tamanho médio de partícula de 8,6 μm , como pode ser visto na Figura 26 (c).

Figura 26 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura da matéria-prima: ferro OM-CL (a); SiC (b) e Níquel (c).



A mistura entre a matéria-prima e a carga polimérica (polipropileno, parafina, EVA, amida-graxa e antioxidante) foi realizada em misturador Haake do tipo sigma, a 180 °C, 70 RPM, por 90 minutos. Após a etapa de mistura a massa de injeção foi granulada para posterior processamento na injetora. A injeção foi feita em um molde do tipo gravata (H= 19 mm, D= 3 mm e L=69,8 mm), conforme a Figura 27, em uma injetora Arburg 320S com força de fechamento de 50 toneladas.

Figura 27 – Geometria do molde para injeção: H=19,0 mm; D=3,0 mm; L=69,8 mm.



Fonte: Autora.

O sistema ligante foi removido em duas etapas: primeiramente através de um processo químico utilizando hexano e o restante foi extraído por meio de um processo térmico assistido por plasma, seguido pela sinterização no mesmo ciclo térmico, em um reator híbrido (plasma + resistências elétricas). Este sistema foi desenvolvido e patenteado pelo Labmat/UFSC (MACHADO, 2010). Este equipamento permite a extração dos ligantes e a sinterização, ambas assistidas por plasma, em um ciclo térmico único. A extração e sinterização assistida por plasma foram realizadas sob condições controladas de aquecimento e fluxo gasoso de 1000 cm³/minuto de hidrogênio até a temperatura de 500° C. Após a temperatura de 500° C o fluxo foi mantido em 500 cm³/minuto em uma mistura contendo 95% de argônio (pureza 99,999%) e 5% de hidrogênio (99,995%). As condições utilizadas no processamento de

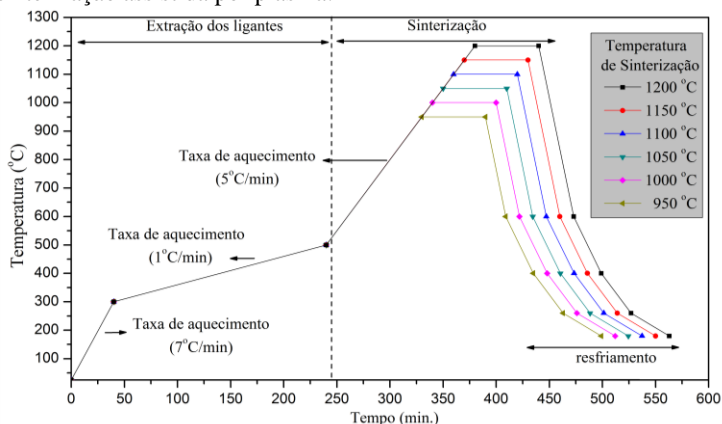
extração térmica, sinterização e resfriamento estão apresentadas na Tabela 2. O gráfico da Figura 28 exemplifica as curvas de aquecimento e resfriamento utilizadas nas diferentes temperaturas de sinterização estudadas.

Tabela 2 – Condições de processamento para extração térmica, sinterização e resfriamento, assistidos por plasma.

Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°C/minutos)	ton (μs)	Fluxo de gás (%)		Pressão (torr)
			Ar	H ₂	
T _{ambiente} a 300	7,0	50	-	100	1
300 a 500	1,0	100	-	100	1
500 a T _{sinterização}	5,0	50	95	5	1
T _{sinterização}	-	50	95	5	1
T _{sinterização} a 600	18,33	50	95	5	0,5
600 a 400	7,7	50	95	5	0,5
400 a 260	5,0	50	95	5	0,5
260 a 180	2,2	50	95	5	0,5

Tensão 400V

Figura 28 – Curva de aquecimento e resfriamento durante extração de ligantes e sinterização assistida por plasma.



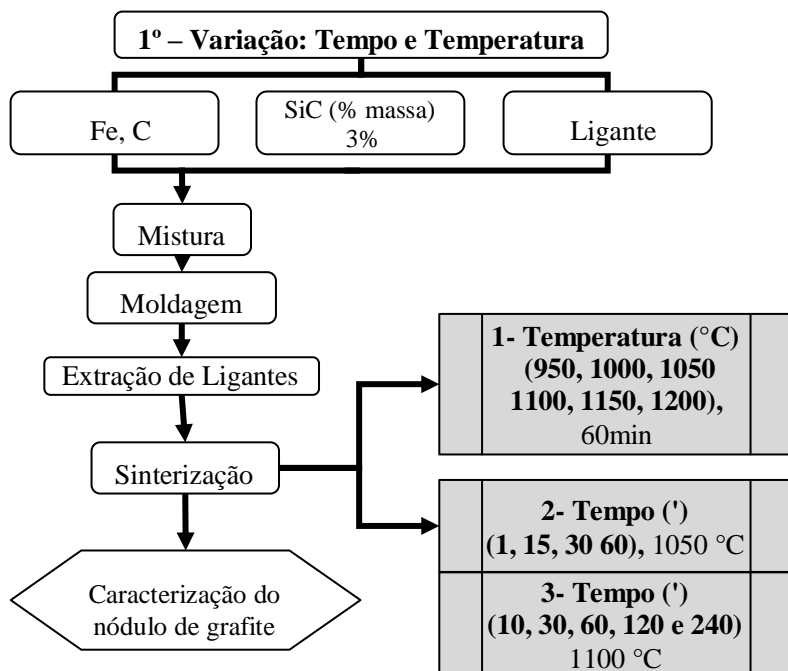
Os estudos iniciais foram realizados na liga contendo Fe+0,6%C+3% SiC variando a temperatura e o tempo de sinterização. Na sequência, foram realizados estudos mantendo o tempo e a temperatura constantes, definidas em 1100 °C e 60 minutos, nas seguintes ligas: a) Fe + 0,6%C + 3% SiC+ 4Ni ; b) Fe + 0,6%C + 3% SiC + 8Ni; c) Fe + 0,6%C; d) Fe + 0,6C+ 1% SiC e f) Fe + 0,6%C+ 5% SiC, (percentual em massa). A amostra Fe + 0,6%C + 3% SiC+ 4Ni também foi sinterizada em 1200 °C por 60 minutos.

3.1.1 Variação dos Parâmetros

3.1.1.1 Parâmetros de sinterização – Temperatura e tempo

A temperatura e o tempo foram variados para verificar sua influência na formação dos nódulos de grafite, na liga Fe + 0,6%C e 3% SiC. O fluxograma da Figura 29 mostra em que etapa foi realizada a modificação dos parâmetros e quais foram essas modificações.

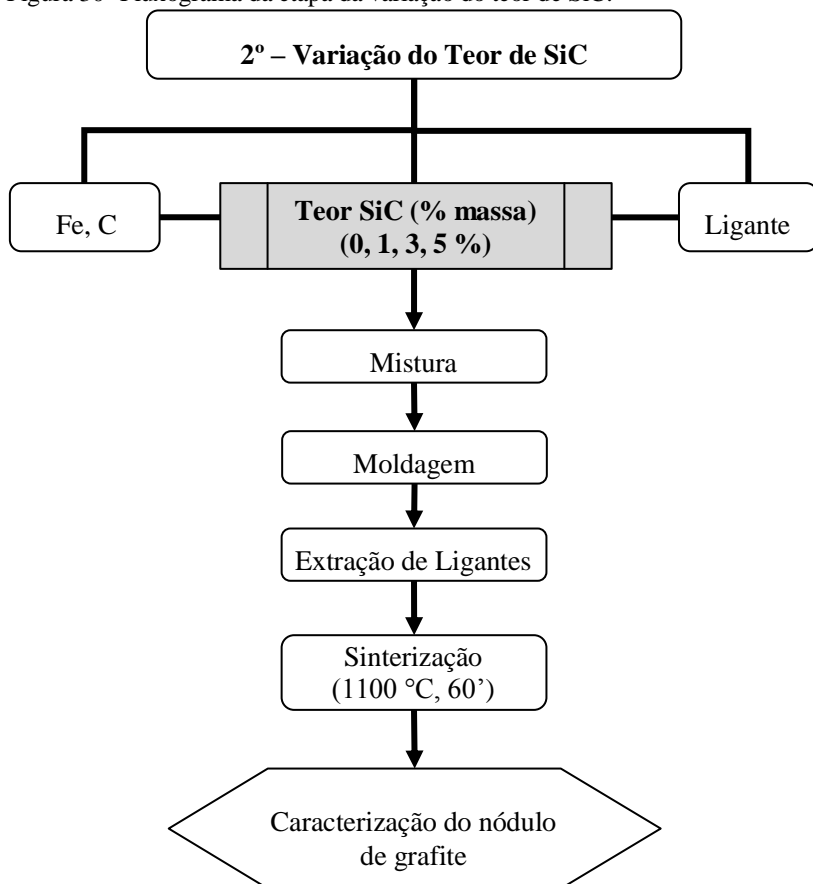
Figura 29- Fluxograma da etapa variação da temperatura e tempo.



1.1.1.1 Variação do Teor de SiC

A quantidade de SiC adicionada pode alterar a morfologia e a estrutura dos nódulos formados. A partir dessa variação pode-se avaliar o contínuo enriquecimento da matriz ferrosa com Si. Sabe-se que a difusão do carbono na matriz de ferro ocorre mais rápido do que a difusão do Si. O enriquecimento com Si leva a estabilização da estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (fase α) da matriz ferrosa, onde a solubilidade dos átomos de carbono é muito baixa ($\leq 0,02\%$ em massa). Essa mudança provavelmente altera a formação e a estrutura dos nódulos de grafite. Abaixo, na Figura 30, segue um fluxograma que exemplifica a etapa 2.

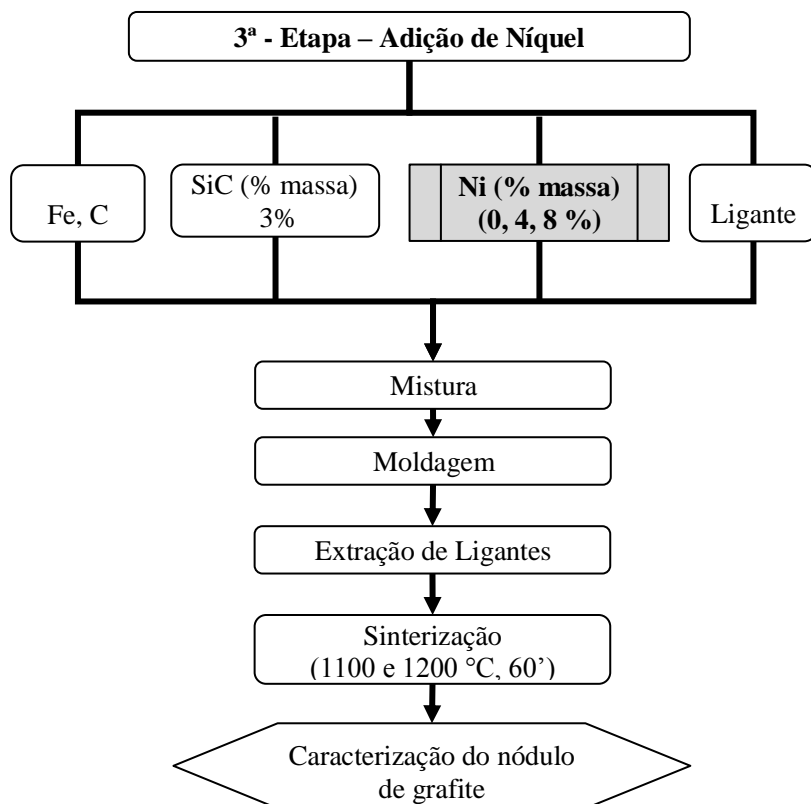
Figura 30- Fluxograma da etapa da variação do teor de SiC.



3.1.1.2 Adição de Níquel

Binder (2009) observou que os nódulos de grafite são maiores quando é adicionado níquel a liga de $\text{Fe}+0,6\%\text{C}+3\%\text{SiC}$. Por ser um elemento estabilizador da fase γ (cúbica de face centrada), o níquel pode dificultar a difusão do Si na matriz ferrosa levando a formação mais efetiva e mais rápida do anel ferrítico ao redor da partícula de SiC em dissociação. Esse anel ferrítico pode bloquear de forma mais eficiente a solubilização do carbono originário do SiC e, conseqüentemente, a formação do nódulo pode ser alterada. Na Figura 31 é apresentado um fluxograma que exemplifica a etapa 3.

Figura 31- Fluxograma adição de elemento de liga, Ni.



3.2 CARACTERIZAÇÃO

3.2.1 Preparo das Amostras para Caracterização

A seguir será descrito a metodologia do preparo realizado para cada técnica de caracterização empregada neste trabalho.

Para a caracterização microestrutural das amostras por microscopia eletrônica de varredura foi feito um preparo metalográfico convencional para a análise da seção transversal das amostras. Também foi avaliada a superfície de fratura das amostras, obtidas por simples fratura. A metalografia das amostras envolveu as seguintes etapas: primeiramente a amostra foi seccionada por um corte transversal, utilizando-se uma máquina de corte com disco adiamantado de baixa densidade; após o corte, a secção de interesse foi embutida com baquelite e, na sequência, a amostra passou por um processo de lixamento e polimento. Foram usadas lixas com granulometria de 180, 220, 320, 400, 500, 600, 800 e 1200. O polimento foi realizado com alumina, com granulometria de 1µm. Para revelar a microestrutura da amostra, para visualização por microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi utilizado o ataque químico com o reagente nital a 4%. O ataque é feito através da imersão da superfície polida da amostra na solução, por um intervalo de tempo de aproximadamente 15s. Também foi observada a superfície de fratura das amostras, que foram fraturadas com o auxílio de uma morsa de bancada e um alicate.

O preparo das amostras a serem analisadas no MET é um pouco mais trabalhoso e requer tempo e paciência, pois se trata de um processo meticuloso e demorado. A confiabilidade dos dados analisados por MET está diretamente ligada à qualidade da preparação das amostras; portanto, esta é uma etapa muito importante. Por este motivo foi realizado um estudo prévio da forma mais apropriada para se preparar as amostras a serem observadas no MET. Uma série de cuidados deve ser adotada, quanto à preparação das amostras para MET, pois o processo para preparar tais amostras pode alterar a sua estrutura e composição. As amostras a serem observadas no MET devem ter nanômetros de espessura, permitindo assim a passagem do feixe de elétrons, gerando uma imagem interpretável.

Existem diversas maneiras de se preparar as amostras para a observação no MET. Há dois tipos de amostras de acordo com o seu manuseio: autossustentáveis ou dispostas em grades. Se a amostra for autossustentável, então toda a estrutura é de um mesmo material, suficientemente resistente. Porém, caso não o seja, é necessário dispô-la

em um porta-amostra, sendo este um disco com cerca de 3 mm de diâmetro, geralmente com grades entrelaçadas, como pode ser visto na Figura 32.

Figura 32 – Porta-amostra gradeado.



Fonte: Williams e Carter, (2009).

Três tipos de preparo para observação dos nódulos de grafite foram testados dentro da viabilidade encontrada no LCME.

Um dos métodos de preparo de amostra autossustentável é do tipo vista de topo (“*plane-view*”). As etapas para esse tipo de preparação são apresentadas a seguir. Primeiro, a amostra passa por um processo inicial de afinamento, onde a mesma é cortada com um disco adiamantado, conseguindo-se fatiar discos com aproximadamente 500µm. Essa fatia então é fixada em um porta-amostra cilíndrico e inserida no acessório para polimento “Gatan Disc Grinder 623”, mostrado na Figura 33. Este acessório auxilia no polimento em passos pequenos de 5 a 10 µm. Nesta etapa utiliza-se lixa com granulometria 2000, deixando a amostra com uma espessura final de 70 a 100 µm.

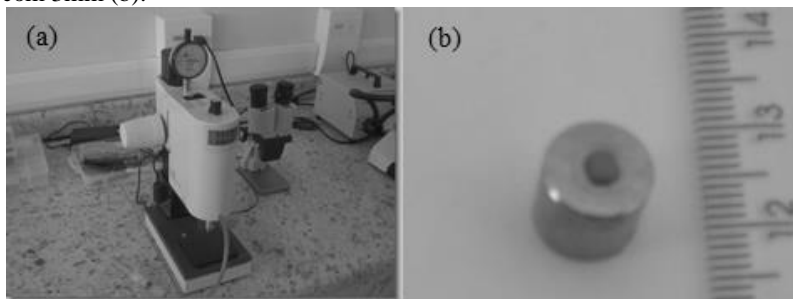
Figura 33 – Acessório para desbaste e polimento das amostras até uma espessura 100 µm.



Fonte: Autora.

Após o pré-afinamento, é realizado um corte ultrassônico, ficando a amostra com a forma cilíndrica com 3 mm de diâmetro; este corte é feito no equipamento “Gatan Ultrasonic Disc Cutter 601 (Figura 34).

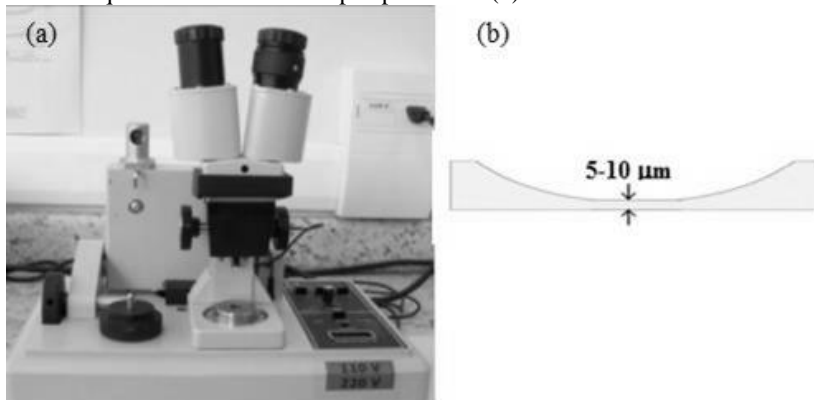
Figura 34 - Acessório para corte ultrassônico, diâmetro de 3mm (a) e amostra com 3mm (b).



Fonte: Autora.

Depois de cortada, a amostra terá o diâmetro correto para inserção no porta-amostra do MET; entretanto, sua espessura ainda não estará adequada. Para diminuir a espessura da amostra há mais um processo mecânico feito no equipamento “Gatan Dimple Grinder 656”, mostrado na Figura 35. Este processo consiste no desbaste e polimento do centro da amostra com uma ferramenta de pequeno raio, deixando o centro da amostra com menos de 10 μm de espessura.

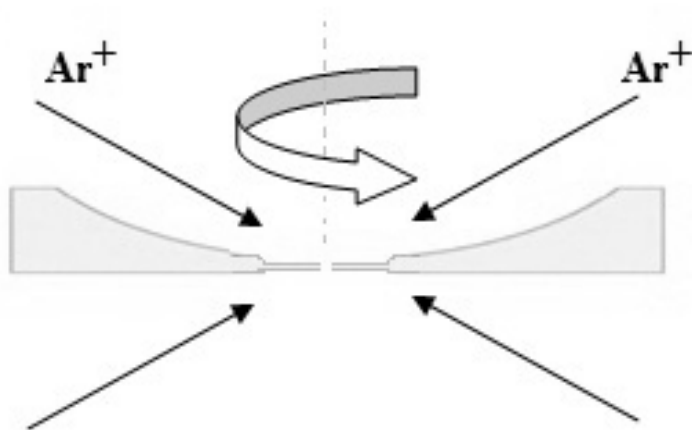
Figura 35- Equipamento para polimento e afinamento central da amostra (a) e desenho esquemático da amostra após polimento (b).



Fonte: Autora.

O acabamento final é dado através de um desbaste iônico, feito por meio do bombardeamento da amostra com íons de argônio até ficar suficientemente fina para ser estudada no MET. Um esquema de como fica a amostra após o processo final de preparação é mostrado na Figura 36. O desbaste iônico é o processo mais versátil de redução de espessura, sendo usado para cerâmicas, compósitos, semicondutores, ligas e fibras e pós embutidos em epóxi.

Figura 36- Desbaste iônico, espessura final.

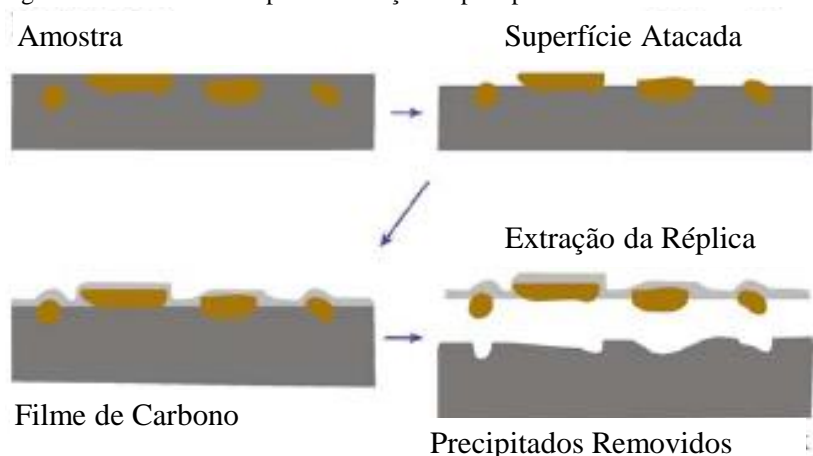


Fonte: Autora.

Deve-se ter muito cuidado com este tipo de preparação de amostra, pois o material pode sofrer alterações durante o preparo.

A segunda forma de preparo dos nódulos de grafite foi através da réplica de extração, utilizada na extração de precipitados. Esta técnica consiste em atacar a superfície do metal preparado metalograficamente com um ácido deixando os precipitados expostos. Um filme de carbono amorfo é evaporado na superfície da amostra e posteriormente a superfície é atacada novamente com ácido, para que o filme de carbono se desprenda da superfície e traga consigo os precipitados. Essa película de carbono é lavada com água destilada antes de ser colocada no porta-amostra gradeado. O processo de réplica e extração descrito acima está exemplificado na Figura 37, abaixo.

Figura 37 - Processo de réplica e extração de precipitados



Fonte: Williams e Carter, (2009) adaptada pela autora.

Após varias tentativas, o método de réplica e extração foi adaptado e ajustado para a extração dos nódulos de grafite. O procedimento para a preparação das amostras para MET utilizando réplica e extração, segue as seguintes etapas. Inicialmente, as amostras foram preparadas metalograficamente. Um filme de carbono amorfo de $\sim 7\text{nm}$ foi depositado sobre a superfície atacada. Depois do depósito do filme, o mesmo foi cortado com um estilete em quadrados de mais ou menos 1mm^2 . Esse recorte faz-se necessário para que haja o descolamento do filme. A amostra embutida é mergulhada em uma solução de Nital 15%, até o desprendimento das réplicas. Depois de descolados os filmes ficam boiando na solução de nital; o mesmo é retirado e limpo em álcool etílico e disposto no porta-amostra gradeado (Figura 32).

Ao analisar as amostras faturadas por MEV e MEV-FEG, percebeu-se que os nódulos de grafite formado pela dissociação do SiC são formado por folhas finas relativamente soltas. Diante deste fato, um terceiro método alternativo de preparo das amostras para análise de MET foi elaborado pela autora deste estudo, utilizando amostras fraturadas com o auxílio de uma morsa de bancada e um alicate. As amostras fraturadas foram levadas a um aparelho de ultrassom para desprender as folhas de grafite do nódulo pela energia vibracional. Para isto, as amostras foram colocadas em um becker com álcool etílico absoluto e utilizou-se um processador de ultrassom marca Misonix, modelo Sonicator 4000, potência de 600 W e frequência de 20 Hz. Foi aplicada

uma energia baixa de 3,55 J, por 5 minutos. Após o banho de ultrassom foi coletada com uma micropipeta uma gota desta suspensão e disposta em um porta-amostra gradeado (Figura 32). Este porta-amostra tem um filme amorfo de carbono necessário para reter as partículas que estão em suspensão.

3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

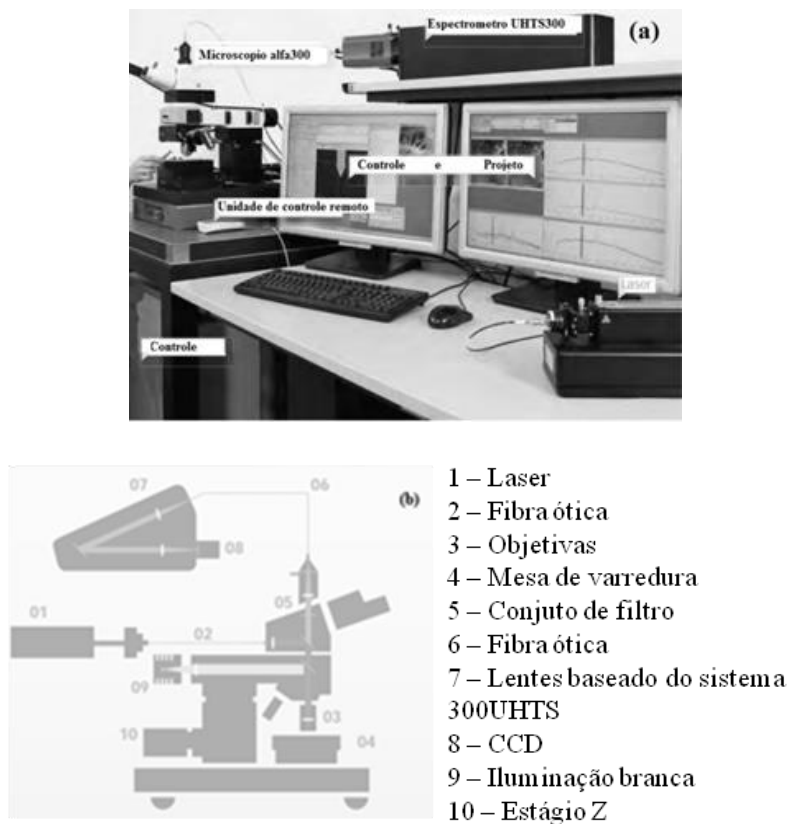
O MEV é um dos mais versáteis equipamentos disponíveis para a observação e análise das características microestruturais de materiais sólidos. O contraste na imagem é dado, sobretudo, pelo relevo da amostra, que é o principal modo de formação de imagem no MEV, através dos elétrons secundários (SE). Além de uma imagem topográfica (contraste em função do relevo), também se obtém uma imagem de composição (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra) adquirida através dos elétrons retroespalhados (Backscattered Electrons (BSE)). Material de maior número atômico aparece mais claro do que o material de baixo número. Acoplado ao MEV, tem-se a Espectroscopia por Dispersão em Energia de raios X (EDS), utilizada para aquisição da análise química elementar, permitindo selecionar a região de interesse a ser analisada.

Dois equipamentos foram utilizados para a caracterização da microestrutura das amostras. Um microscópio de varredura (MEV), marca JEOL modelo JSM-6390LV, com filamento convencional de tungstênio e um microscópio de varredura com emissão de campo (MEV-FEG), marca JEOL modelo JSM-6701F, ambos com EDS acoplado. Os equipamentos são do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC.

3.2.3 Espectroscopia Raman

Neste trabalho de tese os espectros Raman foram coletados por meio de um espectrômetro confocal Raman modelo alpha 300 da marca WITec (Figura 38), do Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná. A fonte de radiação utilizada foi um laser Nd: YAG, que fornece uma radiação com comprimento de onda de 532 nm, com resolução lateral de 200 nm e resolução vertical de 500 nm. Isto permite observar e analisar uma distribuição de diferentes fases na amostra em condições ambientais, sem preparação previa especializada. Foram realizadas medições de espectros pontuais em 4 pontos diferentes, com duas acumulações de 7 segundos em cada.

Figura 38 – Microscópio confocal Raman alpha300 R WiTec (a) e diagrama esquemático do caminho óptico do feixe (b).



Fonte: Witec (2013), adaptada pela autora.

Para realizar da melhor forma as análises no espectrômetro Raman, foi feito um estudo preliminar para se identificar a melhor forma de preparo das amostras. Uma série de espectros foi coletada em amostras preparadas metalograficamente e em superfícies fraturadas. Observou-se que o lixamento e o polimento das amostras geram mudanças nos espectros Raman. Optou-se então por realizar a análise dos nódulos de grafite nas amostras obtidas por fratura, fazendo a coleta dos espectros no volume do nódulo.

3.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET

Os microscópios utilizados na microscopia de transmissão foram o JEM 1011, voltagem de aceleração máxima 100 kV e JEM 2100, voltagem de aceleração máxima 200 kV, ambos da marca Jeol. Para interpretar os padrões de difrações de elétrons foram usados os softwares Digital Micrograph versão 3.6.1 da GATAN e JEMS (Java Electron Microscopy Software versão 3.7624U2012) para calcular as medidas das distâncias interplanares e para executar a simulação dos padrões de difração, respectivamente. Equipamentos do LCME/UFSC.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos no presente trabalho. A caracterização da morfologia e da estrutura dos nódulos de grafite foi dividida em três etapas. Na primeira etapa todas as amostras, isto é, produzidas nas distintas condições de processamento e de composição química, foram analisados por MEV visando caracterizar a formação do grafite em consequência da dissociação das partículas de SiC. Na segunda fase do trabalho foi analisado o grau de desordem da estrutura gráfitica gerada no interior dos nódulos, através da espectroscopia Raman. Neste momento foi analisado o conjunto de amostras produzidas em distintas temperaturas e o conjunto de amostras produzidas com diferentes teores de SiC, bem como, amostras com e sem a adição do elemento de liga níquel, que foi adicionado com a função de auxiliar na estabilização da fase austenítica da matriz ferrosa. Na terceira etapa de caracterização foram analisadas, no Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET), as amostras produzidas com distintas temperaturas isotérmicas de sinterização, com tempo isotérmico de 60 minutos. Foram adquiridas imagens de campo claro, campo escuro, difração de elétrons e imagens de alta resolução visando caracterizar a sua estrutura.

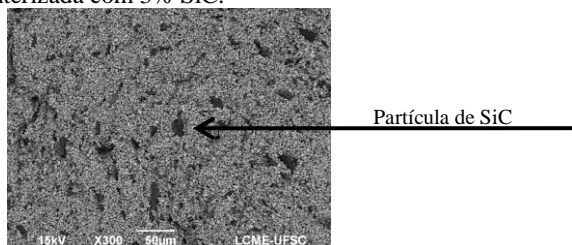
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA EVOLUÇÃO DA MORFOLOGIA DOS NÓDULOS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VAREDA

Serão apresentados e discutidos inicialmente os resultados da formação dos nódulos de grafite gerados pela dissociação das partículas de SiC, das amostras sinterizadas em diferentes temperaturas. A sinterização no estado sólido ocorre em temperaturas inferiores ao ponto de fusão do pó a ser processado; portanto, este é um parâmetro de grande importância durante o processamento (GERMAN, 1996). Como, com o aumento da temperatura de tratamento resulta uma maior difusividade, espera-se observar esse efeito na formação dos nódulos de grafite obtidos pela dissociação das partículas de SiC. Para avaliar o efeito da temperatura de sinterização na formação dos nódulos de grafite, a mesma foi variada de 950 a 1200 °C, em intervalos de 50 °C, na liga contendo Fe+0,6%C+3% SiC, utilizando como tempo padrão de sinterização uma isotérmica de 60 minutos. A análise da microestrutura dos nódulos de grafite foi realizada em um microscópio eletrônico de

varredura (MEV) e em um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (FEG).

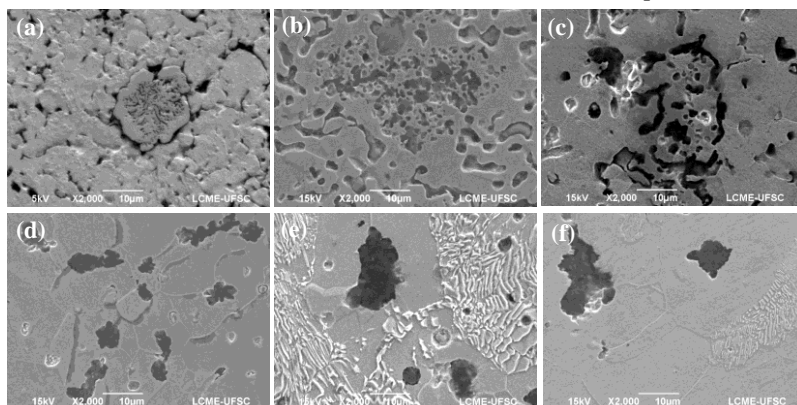
A Figura 39 apresenta a superfície de fratura de uma amostra com 3% SiC, após somente ser extraído o sistema de ligantes. Observa-se, nesta imagem, a distribuição das partículas de SiC no volume da matriz, antes do processo de sinterização. Para facilitar a visualização das partículas de SiC, a imagem foi adquirida por elétrons retroespalhados (Backscattered Electrons (BSE)) que traz informação de peso atômico, sendo que os elementos mais leves aparecem mais escuros. Neste caso, os pontos em tons de cinza escuros são as partículas de SiC.

Figura 39 - Imagem obtida por MEV, modo BSE, superfície fraturada da amostra antes da sinterizada com 3% SiC.



A Figura 40 mostra as imagens obtidas por MEV, das amostras sinterizadas nas diferentes temperaturas, por 60 minutos, seccionadas e preparadas metalograficamente.

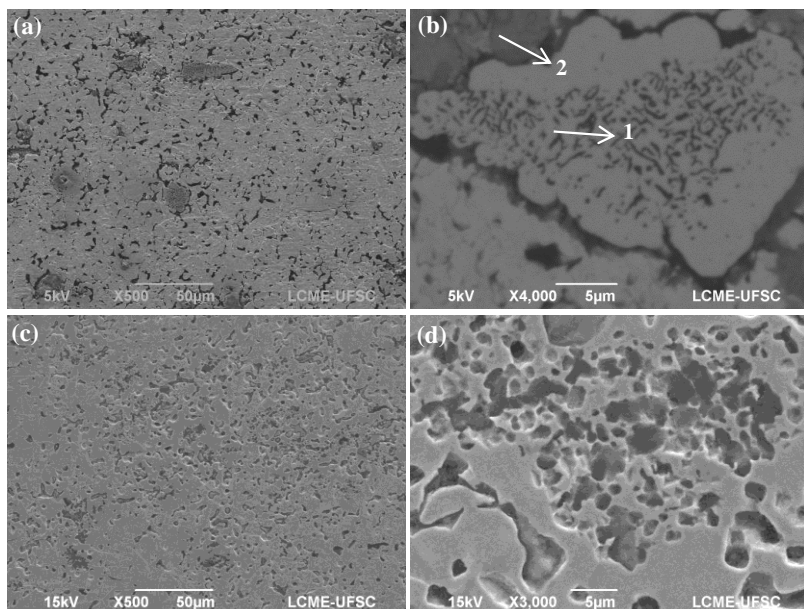
Figura 40 - Imagem obtida por MEV, amostras sinterizadas: 950 °C (a); 1000 °C (b); 1050 °C (c); 1100 °C (d); 1150 °C (e); 1200 °C (f). Ataque: nital 4%.



Analizando as imagens da Figura 40, percebe-se que o aumento da temperatura faz com que ocorra um aumento do tamanho do nódulo em formação. Observa-se, nas temperaturas mais baixas utilizadas, isto é, de 950 °C e 1000 °C (Figura 40 (a) e (b)), a fase inicial do processo de formação de nódulos. Nestas temperaturas também é possível observar ainda a forma da partícula original de SiC. Na temperatura de 1050 °C (Figura 40 (c)), a formação do nódulo encontra-se em uma fase intermediária e não se percebe mais a partícula originária de SiC; entretanto, os nódulos formados ainda são bem pequenos. Já nas temperaturas acima de 1100 °C (Figura 40 (d), (e) e (f)) os nódulos encontram-se em uma fase avançada de formação e são maiores.

A seguir será feita uma análise pontual destes estágios de formação dos nódulos nas diferentes temperaturas. A Figura 41 mostra as micrografias eletrônicas de varredura das amostras sinterizadas em 950 °C e 1000 °C, por 60 minutos, seccionadas e preparadas metalograficamente. A microestrutura das amostras é constituída de ferrita + pequenas regiões com grafite + poros e regiões da dissociação das partículas de SiC.

Figura 41 - Imagem obtida por MEV, da amostra sinterizada, por 60 min. em: 950 °C (a) e (b) e 1000 °C (c) e (d). Ataque: nital 4%.



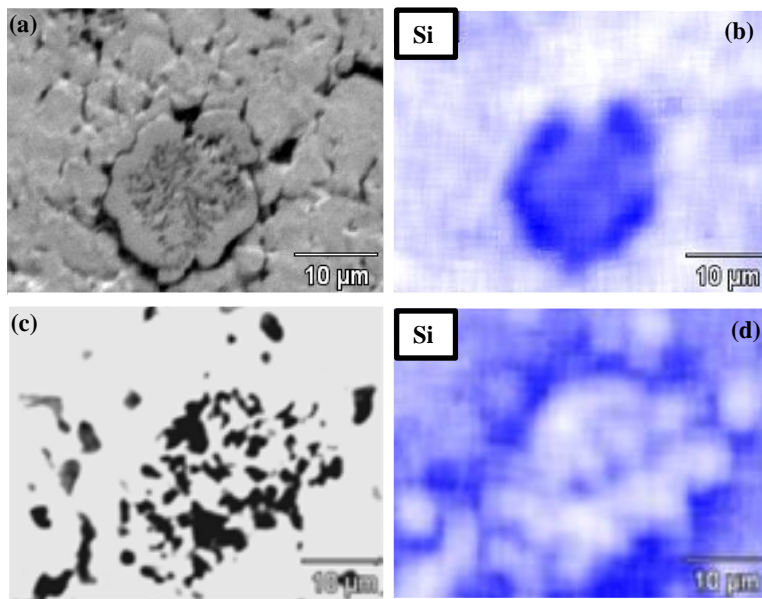
A Figura 41 (b) mostra, com um maior aumento, a região onde houve a dissociação da partícula originária de SiC da amostra sinterizada em 950 °C. A região da dissociação da partícula de SiC tem duas áreas distintas: uma onde há uma grande concentração de pequenas regiões lamelares de grafite, indicada com numero 1 na Figura 41 (b) e outra região externa sem essas lamelas, que foi indicada com número 2. As regiões com maiores densidades de micronódulos de grafite também foram observadas na amostra sinterizada em 1000 °C por 60 minutos, conforme mostra a Figura 41 (d). Entretanto, nesta temperatura não é visualizada a delimitação da partícula de SiC, como foi observado na amostra sinterizada em 950 °C (Figura 41 (a), (b)), evidenciando que nesta temperatura houve um maior transporte de matéria, resultando em um estágio um pouco mais avançado da dissociação da partícula de SiC. A grande quantidade de poros demonstra que nestas temperaturas a velocidade de transporte individual de átomos ainda é pequena, não sendo suficiente para um avanço pronunciado do processo de coalescimento e eliminação dos poros.

Para determinar a composição química da área onde houve a dissociação da partícula originária de SiC, nas temperaturas de 950 °C e 1000 °C, foi realizada análise química por Espectroscopia por Dispersão em Energia de raios X (EDS), acoplada ao microscópio eletrônico de varredura (MEV). Esta análise é uma importante ferramenta na interpretação e caracterização das amostras; porém, trata-se de análise química apenas qualitativa. Com o objetivo de avaliar a dissolução do Si da partícula de SiC dissociada foi, inicialmente, realizado um mapeamento elementar do Si na referida região, onde ocorreu a dissociação do SiC. Com o mapa de composição pode-se ver a distribuição do elemento químico silício ao longo da área analisada, como apresentado na Figura 42.

Através do mapeamento químico da Figura 42, tem-se a identificação da região onde estavam as partículas originárias de SiC dissociado, pois esta região apresenta uma elevada concentração de silício. O silício é um forte estabilizador da fase α do ferro, este fato favorece a retenção do carbono resultante da dissociação do SiC na forma de nódulos; por este motivo é importante entender como o mesmo se dissolve na matriz. Quando o silício atinge a quantidade de aproximadamente 2,15% em peso (4,2 % atômico), é estabilizada a fase α do ferro (ver diagrama de equilíbrio binário Fe-Si, Figura 12). A solubilidade do carbono na fase γ do ferro é de aproximadamente 2,14% enquanto que na fase α a solubilidade cai para aproximadamente 0,02 % (Figura 13). Portanto, a estabilização da fase α do ferro é importante,

pois é neste momento que o carbono não é mais solubilizado, sendo então retido na forma de nódulos.

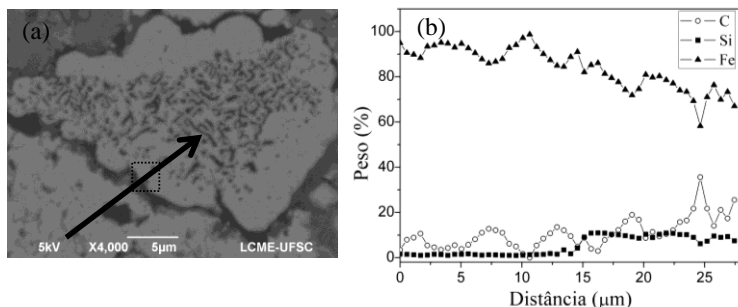
Figura 42 - Imagem obtida por MEV, amostra sinterizada, por 60 min: 950 °C (a); mapeamento químico do Si região em a (b); 1000 °C (c); mapeamento químico do Si região em c (d). Ataque: nital 4%.



Adicionalmente, na amostra sinterizada em 950 °C, foi realizada uma análise química em linha na região onde se verifica a dissociação parcial da partícula de SiC. O resultado é apresentado na Figura 43. Observando o perfil de concentração dos elementos químicos da Figura 43, percebe-se que na região externa da partícula há uma composição química elementar com 1,0 a 1,8 % de Si, em peso (região entre 0 a 15 μm do perfil de concentração). Na região assinalada com um quadrado, na Figura 43 (a), (> 15 μm do perfil de concentração) há um aumento de teor de Si para ~7%, em peso. Analisando o perfil do elemento químico Fe, se percebe que fora da partícula há uma composição de 94 a 88 % e diminui seu teor para ~80 %, em peso, na região assinalada com o quadrado na Figura 43 (a), e esta diminui para ~ 70 % em peso na região mais interna da partícula de SiC dissociada, ou seja, em 27 μm. Através da análise em linha, Figura 43, percebe-se que ocorreu uma

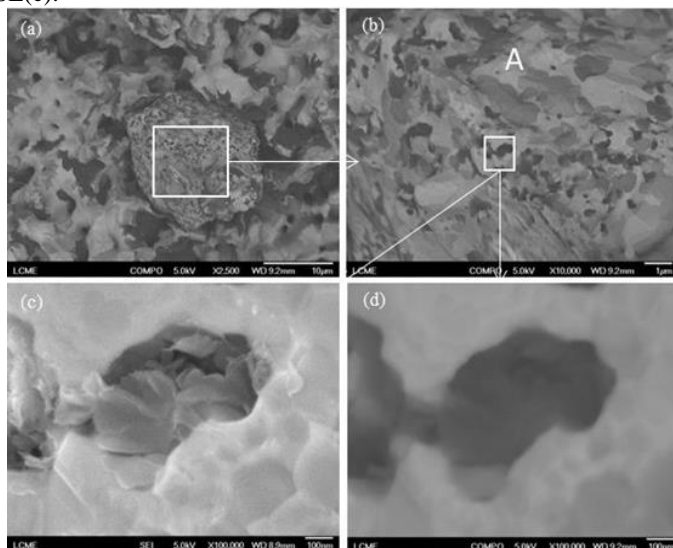
difusão de átomos de ferro para dentro da partícula de SiC em dissociação.

Figura 43 – Imagem obtida por MEV (a); perfil de composição química elementar qualitativa EDS (b), amostra sinterizada em 950 °C, por 60 min.



Para a observação destas regiões sem a interferência do processo de lixamento e de polimento, preservando desta forma a morfologia da microestrutura, foram analisadas as superfícies obtidas por fratura simples, isto é, sem preparação metalográfica adicional. Na Figura 44 pode-se ver a superfície fraturada da amostra com 3% SiC sinterizada em 950 °C por 60 minutos.

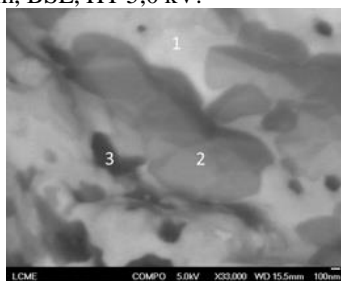
Figura 44 – Imagem obtida por MEV-FEG superfície de fratura, região rica em silício, amostra sinterizada em 950 °C, por 60 minutos: modo BSE (a); (b) e (d); modo SE(c).



Na Figura 44 percebe-se que as partículas de SiC dissociadas ainda mantêm sua forma original como um todo; no entanto, em seu interior não há mais a fase carbeto de silício e sim duas fases distintas: lamelas de grafite livre + uma fase metálica a base de Fe + Si com baixo teor residual de carbono. A Figura 44 (c) e (d) mostra em detalhe um micronódulo de grafite formado na região rica em Si. A imagem da Figura 44 (c) foi feita utilizando o sinal dos elétrons secundários (Secondary Electrons (SE)) e se percebe uma estrutura lamelar, que corresponde ao local físico da partícula de SiC dissociada. Já a Figura 44 (d) foi obtida com o sinal de elétrons retroespalhados (Backscattered Electrons (BSE)), gerando contraste da composição. Observando-se as duas imagens, SE e BES feitas no mesmo local, é plausível concluir que a estrutura observada é mesmo a de um micronódulo de grafite. Esses micronódulos de grafite correspondem às regiões lamelares observadas nas microestruturas da Figura 41.

Na região da Figura 44 (b), assinalada com (A), foram realizadas algumas análises químicas pontuais. Uma imagem mais ampliada desta região pode ser visualizada na Figura 45. Podem-se perceber diversas tonalidades de cinza nesta região, indicando diferentes composições químicas, pois se trata de uma imagem em BSE.

Figura 45 – Micrografia eletrônica de varredura da superfície fraturada, amostra sinterizada em 950 °C, por 60 minutos, região rica em silício, aumento de 33.000X, escala 100 nm, BSE, HT 5,0 kV.



A Tabela 3 mostra os valores dos elementos de cada fase da análise química pontual dos locais indicados na Figura 45.

A análise química confirma a presença dos micronódulos de grafite (ponto 3) e mais duas fases uma contendo Fe + Si + C (ponto 2) e outra contendo apenas Fe e Si (ponto 1). Isto confirma a hipótese inicial de que a temperatura de 950 °C não é suficiente para que ocorra a

dissolução total do Si e do C da partícula de SiC e para que haja um fluxo dos átomos de Fe para dentro da partícula de SiC.

Tabela 3 – Análise química elementar qualitativa pontual superfície fraturada, Figura 45, HT: 5kV

Ponto	C-K	Si-K	Fe-L
	% peso	% peso	% peso
1	0	10.80	89.20
2	19.70	7.09	73.21
3	83.76	1.00	15.23

Apesar de não ser suficiente para a dissolução total do Si e do C das partículas de SiC, na temperatura de sinterização de 950 °C, já ocorre a formação de pequenos nódulos de grafite no interior da partícula de SiC em dissociação.

Para determinar a composição química da área onde há maior densidade de nódulos de grafite, nas amostras sinterizadas na temperatura de 1000 °C, região de dissociação das partículas de SiC, foram realizadas algumas análises químicas pontuais, que estão indicadas na Figura 46. A composição química de cada ponto indicado é apresentada na Tabela 4 – Análise química EDS pontual Figura 46, HT: 5kV.

Figura 46 - Imagem obtida por MEV da amostra sinterizada em 1000 °C, ponto indicando aquisição do EDS. Ataque: nital 4%.

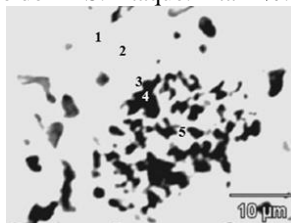


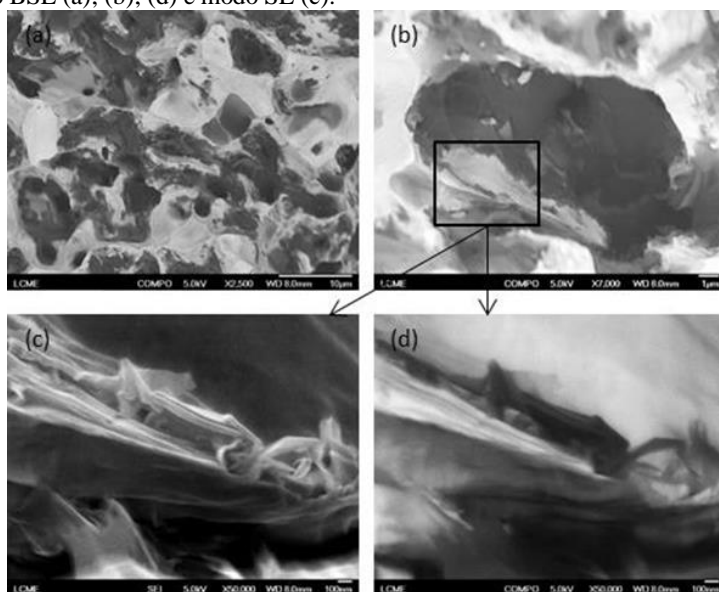
Tabela 4 – Análise química EDS pontual Figura 46, HT: 5kV

Ponto	C-K	Si-K	Fe-L
	% peso	% peso	% peso
1	24.16	8.46	67.38
2	25.36	13.04	61.61
3	45.32	11.27	43.41
4	97.44	0.45	2.11
5	25.41	19.09	55.50

A partir dos dados da análise química elementar qualitativa confirma-se que em 1000 °C também ainda não ocorreu uma completa dissolução do silício contido nas partículas de SiC, ou seja, não há uma homogeneização deste elemento químico na matriz ferrosa, embora já houvesse a formação de pequenos nódulos de grafite. Análisisando os pontos 2 e 3, percebe-se que há uma região rica em silício envolvendo a área onde está a maior densidade de nódulos de grafite, assim como, no centro desta região. Pode perceber também que ocorre a difusão de átomos de ferro para o interior da partícula de SiC em dissociação, como visto no ponto 5.

Na Figura 47 pode se observar a superfície fraturada das amostras sinterizadas a 1000°C por 60 minutos. Observando as imagens da superfície de fratura percebe-se que os nódulos de grafite são formados por pacotes de folhas e há bastante espaço livre entre os pacotes de folhas, deixando estes bem livres no interior dos nódulos, como pode ser visto na Figura 47.

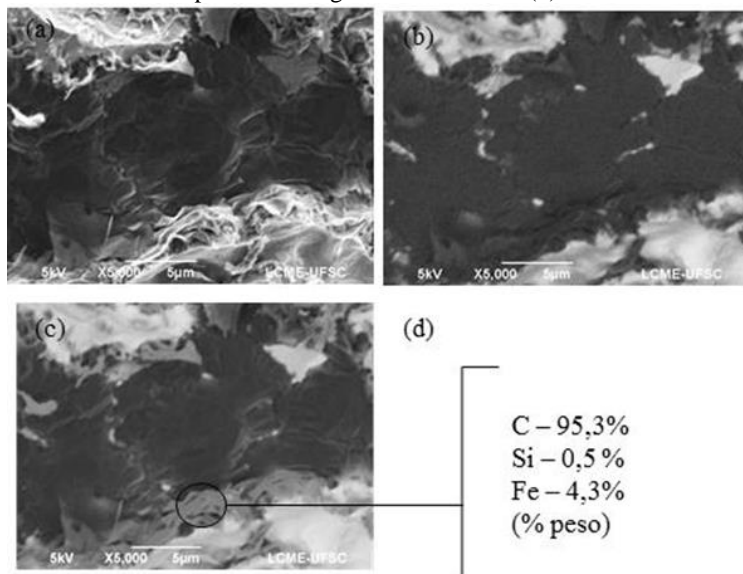
Figura 47 - Imagem obtida por MEV-FEG, mostrando a superfície de fratura e detalhes da interface nódulo da amostra sinterizada em 1000 °C, por 60 min.: modo BSE (a); (b); (d) e modo SE (c).



Na Figura 47 (c) e (d) percebe-se a parede do nódulo e a formação de folhas (ou pacotes de folhas) com composição rica em carbono. Tal conclusão foi feita devido a tonalidade escura da imagem em BSE (Figura 47 (d)).

As imagens da Figura 48 foram feitas para destacar a interface entre a matriz metálica e os pacotes de folhas (placas) dos nódulos. A Figura 48 (a) é composta por uma imagem em que se destaca a topográfica (modo SE) da região do nódulo. Outra imagem obtida na mesma região, obtida por BSE (Figura 48 (b)), mostra a composição da amostra. Uma terceira imagem, da mesma região, foi adquirida somando as imagens modo SE e BSE (ver Figura 48 (c)), formando uma imagem composta de relevo e composição. A Interface entre o nódulo e a matriz é destacada, evidenciando a formação de lâminas com concentração rica em carbono + pequena quantidade de ferro e silício, como indicado na análise química (EDS), Figura 48 (d).

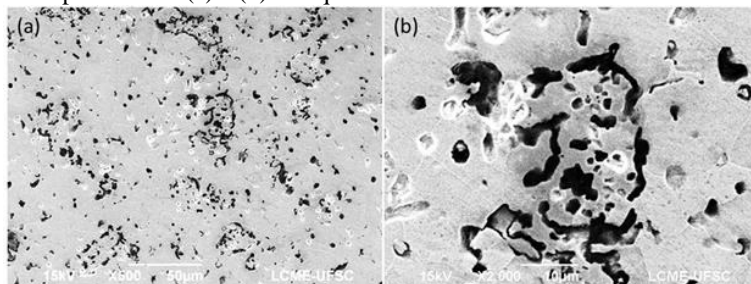
Figura 48 – Imagem obtida por MEV, mostrando a superfície de fratura e detalhes da interface nódulo com a matriz da amostra sinterizada em 1000 °C, por 60 min. Modo SE (a); modo BSE (b); combinação dos sinais SE e BSE (c), análise de EDS correspondente à região indicada em c (d).



Os nódulos de grafite das amostras sinterizadas em 1050 °C por 60 minutos apresentam-se em uma fase intermediária, onde não se percebe mais a partícula originária de SiC, mas os nódulos formados ainda são bem pequenos. A

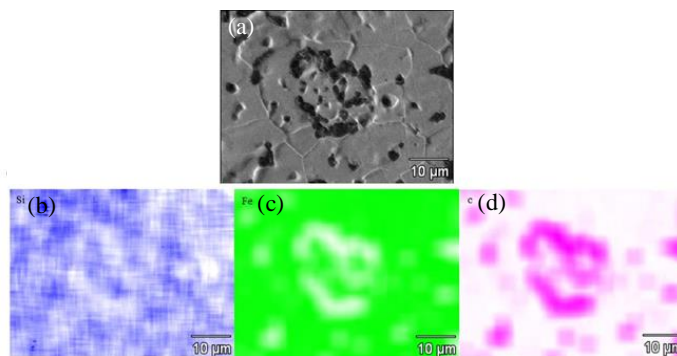
Figura 49 apresenta imagens de MEV destas amostras, seccionadas e preparadas metalograficamente.

Figura 49 – Imagem obtida por MEV, no modo BSE, da amostra sinterizada em 1050 °C por 60 min. (a) e (b). Ataque: nital 4%.



A microestrutura das amostras sinterizadas em 1050 °C por 60 minutos é composta por ferrita + poros + nódulos de grafite. A fim de analisar a distribuição dos elementos químicos foi selecionado uma região com grande concentração de pequenos nódulos de grafite e foi realizado um mapeamento químico, mostrado na Figura 50.

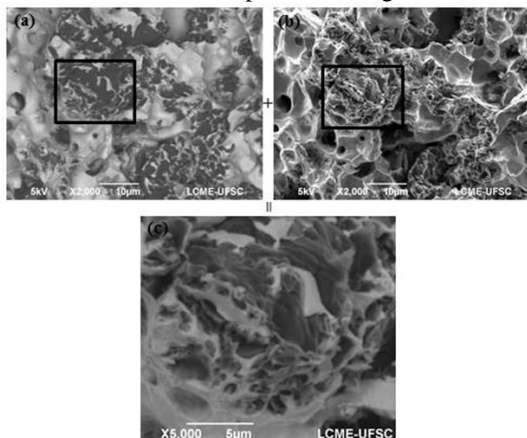
Figura 50 - Imagem obtida por MEV, da amostra sinterizada em 1050 °C, por 60 min.: no modo BSE (a) e mapeamento dos elementos químicos EDS: Si (b) Fe (c) e C (d). Ataque: nital 4%.



No mapeamento químico dos elementos, mostrados na Figura 50, observa-se uma distribuição homogênea do Si na matriz metálica, contendo pequenas e poucas regiões com uma concentração maior deste elemento químico. Isto indica que na temperatura de sinterização de 1050 °C ocorreu uma quase completa dissolução do silício na matriz metálica; entretanto, os nódulos formados são pequenos e há bastante porosidade residual na amostra. Portanto, para essa temperatura pode dizer-se que a formação dos nódulos encontra-se em um estágio intermediário, pois o silício está bem homogeneizado na matriz, entretanto os nódulos formados ainda são pequenos.

A Figura 51 mostra a superfície fraturada da amostra, onde é possível observar a quantidade de poros residuais e os nódulos com as lamelas de grafite bem soltas e intercaladas à matriz. A Figura 51 (a) foi adquirida no modo BSE destacando os nódulos de grafite (regiões escuras), a Figura 51 (b) é formada por uma imagem de SE e a Figura 51(c) é uma imagem composta pelos dois sinais (SE+BSE).

Figura 51 - Imagem obtida por MEV, mostrando a fratura e detalhes do nódulo da amostra sinterizada em 1050 °C, por 60 min.: modo BSE (a); modo SE (b) e combinação dos sinais SE e BSE, correspondente à região indicada em a e b (c).

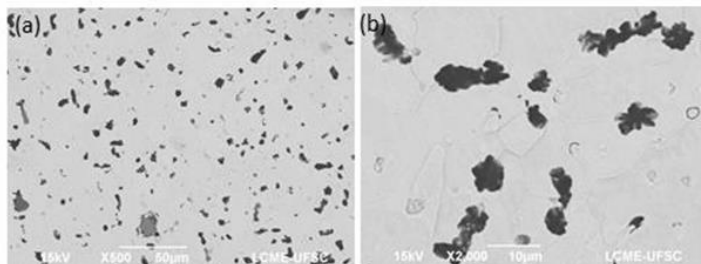


Analisando a imagem composta pelos sinais SE+BSE da região de formação dos nódulos de grafite, percebe-se que a formação do nódulo nesta temperatura se assemelha a camadas de “repolho” em camadas intercaladas de grafite e matriz.

A partir da temperatura de 1100 °C os nódulos já se encontram em uma fase avançada da formação, com nódulos maiores (Figura 40

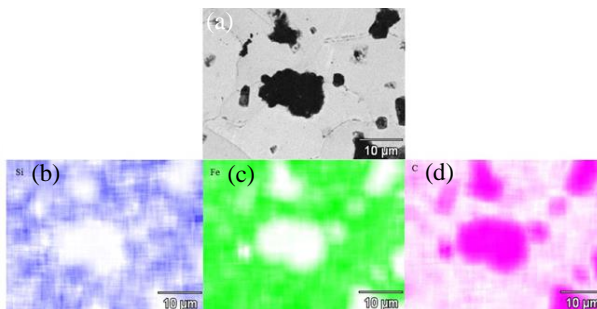
(d), (e) e (f)). A Figura 52 mostra a imagem obtida por MEV da seção transversal da amostra sinterizada na temperatura de 1100 °C, por 60 minutos.

Figura 52 – Imagem obtida por MEV, no modo BSE, da amostra sinterizada em 1100 °C por 60 min. (a) e (b). Ataque: nital 4%.



A microestrutura das amostras sinterizadas a 1100 °C é constituída por ferrita + poucos poros + nódulos de grafite. Os nódulos formados são maiores, quando comparados aos formados nas temperaturas menores (950 e 1050°C), estudadas e apresentadas anteriormente. Nesta temperatura não se percebe mais as regiões onde as partículas de SiC originais se localizavam, como havia sido observado nas amostras produzidas nas temperaturas de sinterização menores, isto é, as regiões com uma grande quantidade de micronódulos bem próximos entre si. Para constatar se houve uma completa dissolução do silício, oriundo da dissociação do SiC, na matriz ferrosa, foi realizado um mapeamento químico por EDS na vizinhança dos nódulos de grafite (ver Figura 53).

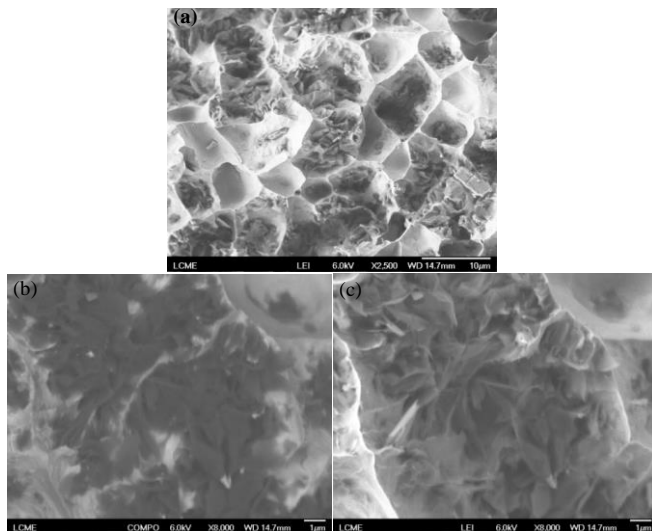
Figura 53 - Imagem obtida por MEV, da amostra sinterizada em 1100 °C, por 60 min.: no modo BSE (a) e mapeamento dos elementos químicos EDS: Si (b) Fe (c) e C (d). Ataque: nital 4%.



O mapeamento químico da amostra sinterizada a 1100 °C por 60 minutos indica que nesta temperatura ocorre a completa dissociação das partículas de SiC e a completa dissolução do Si na matriz ferrosa.

A análise de superfície de fratura da amostra sinterizada a 1100°C (Figura 54) mostra que o volume onde se encontram os nódulos são maiores e mais arredondados e as camadas de grafite (pacotes de folhas) formadas são relativamente soltas. Este fato pode ser explicado, da seguinte forma: o volume (tamanho) do espaço ocupado pelo nódulo cresce à custa da absorção dos poros pequenos da vizinhança (semelhante ao coalescimento de poros), pois estes pequenos poros possuem raio de curvatura bem menor do que o espaço (semelhante a um poro grande) ocupado pelo nódulo ou pacote de folhas soltas de grafite. Para a amostra sinterizada a 1100°C, as lamelas de carbono livre decorrente da dissociação estão dispostas em uma direção radial, diferentemente daquelas observadas nas amostras produzidas nas temperaturas menores, que possuem direção paralela entre si na matriz. No interior do nódulo pode-se ainda perceber a presença de segmentos metálicos da matriz (pontos claros), como observado na imagem obtida no modo BSE (Figura 54 (b)).

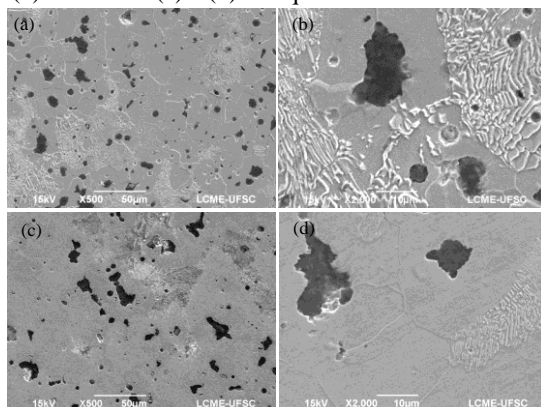
Figura 54 - Imagem obtida por MEV-FEG, mostrando a superfície de fratura e detalhes do nódulo da amostra sinterizada em 1100 °C, por 60 min: modo SE (a) e (c); modo BSE (b).



As amostras sinterizadas em 1150 °C (Figura 55 (a) e (b)) e 1200 °C (Figura 55 (c) e (d)) apresentam uma estrutura com regiões perlíticas distribuídas heterogeneamente na matriz ferrítica + nódulos e poros, como pode ser visto na Figura 55.

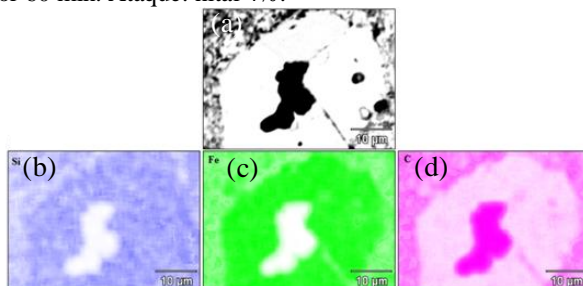
As regiões perlíticas próximas aos nódulos de grafite são contornadas por uma fase ferrítica. Os nódulos formados nas amostras sinterizadas em 1200 °C são um pouco maiores do que os formados em 1150 °C.

Figura 55 – Imagem obtida por MEV da amostra sinterizada por 60 min em: 1150 °C (a) e (b) e 1200 °C (c) e (d). Ataque: nital 4%.



Na Figura 56 observa-se o mapeamento químico, da amostra sinterizada em 1200 °C por 60 minutos, realizado por EDS, de um nódulo de grafite contornado por uma fase ferrítica sendo esta fase ferrítica cercada por uma fase perlítica.

Figura 56 - Imagem obtida por MEV no modo BSE (a), e mapeamento dos elementos químicos por EDS: Si (b) Fe (c) e C (d). Amostra sinterizada em 1200 °C, por 60 min. Ataque: nital 4%.



Através do mapeamento químico, pode se concluir que a região que circula o nódulo é composta principalmente por ferro e silício e a região perlítica por ferro e carbono, como esperado. Por se tratar de temperaturas de sinterização mais elevadas a cinética de transporte de massa para estas temperaturas é maior, intensificando a estabilização da fase α pelo silício e, conseqüentemente, gerando o anel ferrítico no entorno do nódulo de grafite.

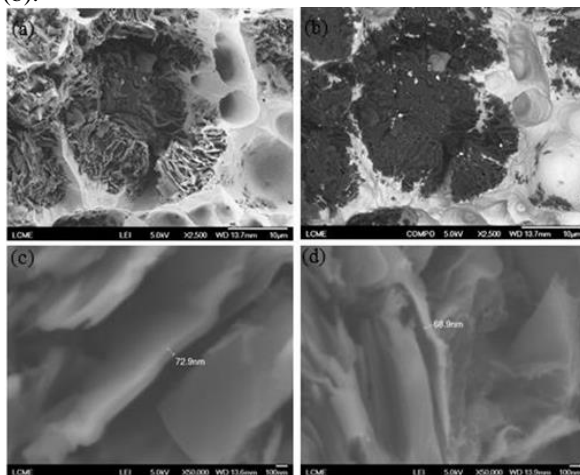
Na superfície de fratura das amostras sinterizadas em 1200 °C (

Figura 57) percebe-se que as folhas de grafite do nódulo formado possuem dois arranjos: na região central dos nódulos as folhas são mais compactas; já na região externa do nódulo as lamelas estão posicionadas na direção radial e são mais soltas quando comparadas ao centro do nódulo. A

Figura 57 (c) e (d) apresenta um detalhe das lâminas de grafite formadas pela dissociação do SiC, medindo entorno de 70 nm de espessura. Considerando a distância entre as camadas das folhas de grafeno no grafite, pode-se calcular que existem aproximadamente 200 a 220 folhas de grafeno nas placas de grafite das lâminas medidas na

Figura 57 (c) e (d).

Figura 57 – Imagem obtida por MEV, mostrando a superfície de fratura e detalhes do nódulo da amostra sinterizada em 1200 °C, modo SE (a), (c) e (d); modo BSE (b).



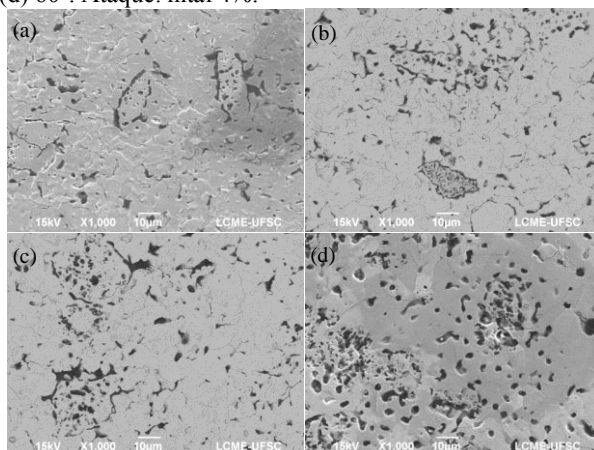
Com os estudos descritos aqui, percebe se que a temperatura de sinterização exerce uma grande influência na morfologia do nódulo

formado. Para temperaturas baixas, a dissolução do Si da partícula de SiC é incompleta e a formação dos nódulos se dá dentro da partícula primária de SiC dissociada. Em temperaturas mais elevadas, o Si da partícula de SiC é totalmente dissolvido e os nódulos formados são maiores. Também conclui-se que a dissociação das partículas de SiC ocorre através de um fluxo de átomos de Fe entrando/dissolvendo nas partículas de SiC concomitantemente a saídas de átomos de Si e C para a matriz.

Sabe-se que outro parâmetro importante de processamento é o tempo de sinterização, sendo este o próximo ponto de estudo a ser apresentado. Para estudar a influência do tempo de sinterização na dissociação das partículas de SiC, duas temperaturas de sinterização distintas foram fixadas: a) 1050 °C, com tempos de sinterização de 1, 15, 30 e 60 minutos; b) 1100 °C com tempos de sinterização de 10, 30, 60, 120 e 240 minutos. Essas temperaturas foram selecionadas por serem as menores temperaturas em que se obteve a dissociação completa do silício para tempos de sinterização de 60 minutos nos experimentos anteriores descritos, deixando o efeito do tempo mais evidente.

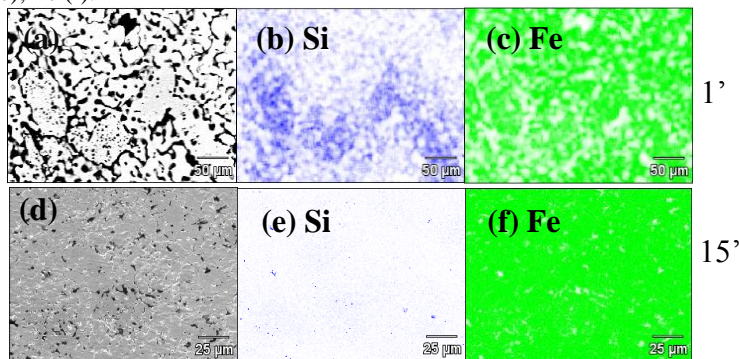
A Figura 58 apresenta as imagens obtidas no MEV das amostras sinterizadas a 1050 °C em diferentes tempos, 0, 10, 30 e 60 minutos, respectivamente.

Figura 58 – Imagem obtida por MEV, no modo SE, aumento de 1000X, escala 10 µm, amostra sinterizada em 1050 °C e distintos tempos de sinterização. (a) 1'; (b) 15'; (c) 30'; (d) 60'. Ataque: nital 4%.



Para os tempos de sinterização de 1 e 15 minutos percebem-se regiões semelhantes às observadas nas amostras sinterizadas a baixa temperatura (950 e 1000 °C), onde ocorreu a dissolução parcial do silício das partículas de SiC. Um mapeamento químico destes dois tempos (1 e 15 minutos) foi realizado para observar a dissociação das partículas de SiC. Como pode ser visto no resultado do mapeamento químico das imagens da Figura 59, no tempo de sinterização de 1 minutos (Figura 59 (a)), ou seja, onde a sinterização foi cessada 1 minuto após ser atingida a temperatura de 1050 °C há uma concentração elevada de silício na região da dissociação das partículas de SiC. Também pode se perceber que na região onde há o silício também se encontra o ferro, indicando que houve uma difusão de átomos de ferro para o interior da partícula de SiC; esse comportamento também havia sido observado nas amostras sinterizadas a 950 °C e 1000 °C (Figura 42, Figura 43 e Figura 46). No tempo de sinterização de 15 minutos houve uma diminuição da concentração devido ao avanço da homogeneização, como pode ser visto na Figura 59 (b); este tempo foi suficiente para ocorrer ampla dissolução do Si na matriz metálica.

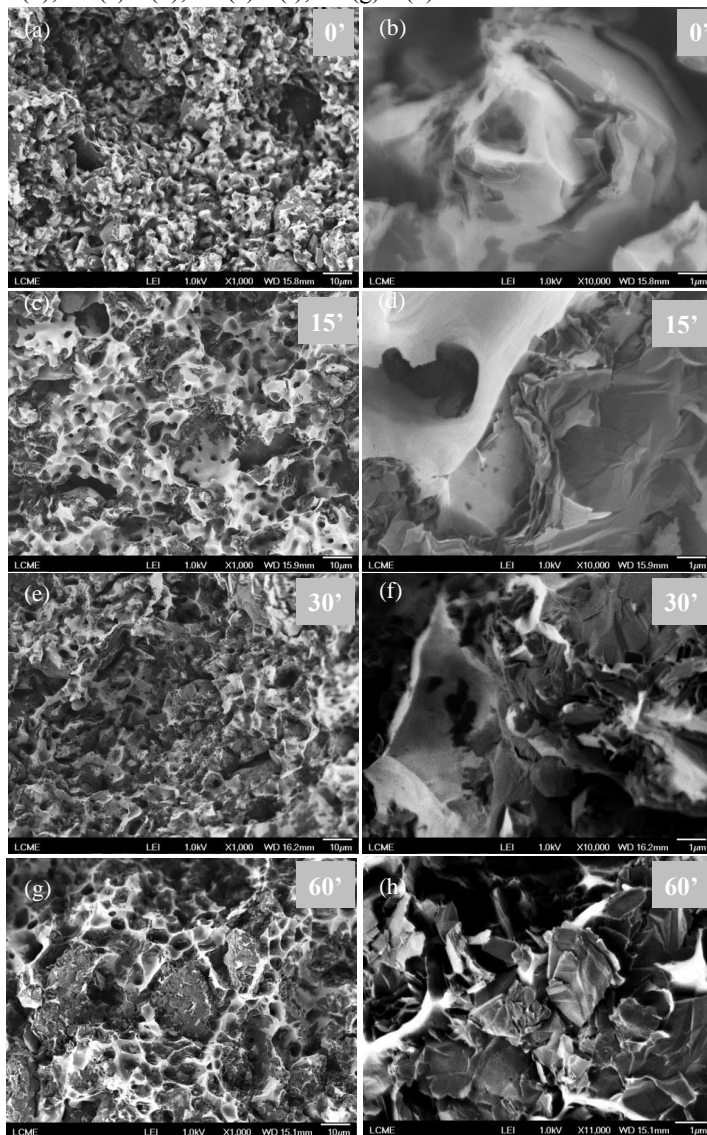
Figura 59 – Amostra sinterizada 1050 °C por: 1' (a); mapeamento químico da região em (a): Si (b); Fe (c) e 15' (d); mapeamento químico da região em (d): Si (e); Fe (f).



As superfícies de fratura das amostras sinterizadas com diferentes tempos são apresentadas na Figura 60. Nas amostras sinterizadas nos tempos de 1' e 15' não há formação de nódulos e sim folhas de grafite dispersas pela matriz metálica. No tempo de 15' (Figura 60 (d)) é possível visualizar lâminas de grafite e matriz intercalados. Vê-se também que com maiores tempos de há um aumento do tamanho dos

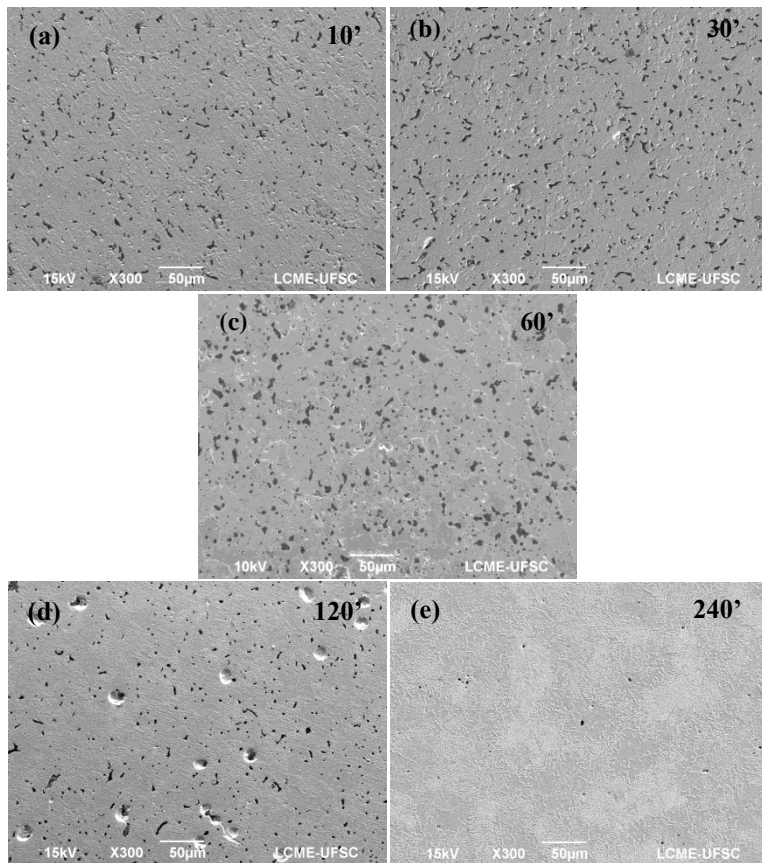
nódulos, efeito semelhante ao aumento efeito causado pelo aumento da temperatura.

Figura 60 - Imagem da superfície de fratura obtida por MEV-FEG no modo SE, das amostras sinterizada em 1050 °C diferente tempos de sinterização: 1'(a) e (b); 15'(c) e (d); 30'(e) e (f); 60'(g) e (h).



As microestruturas das amostras sinterizadas em 1100 °C nos tempos de 10, 30, 60, 120 e 240 minutos estão apresentadas na Figura 61. Observando as imagens da Figura 61, pode-se concluir que o tempo de patamar de sinterização afeta a dissociação das partículas de SiC.

Figura 61 – Imagem obtida por MEV, amostra sinterizada em 1100 °C diferente tempos de sinterização. (a) 10'; (b) 30'; (c) 60'; (d) 120' (e) 240. Ataque: nital4%.

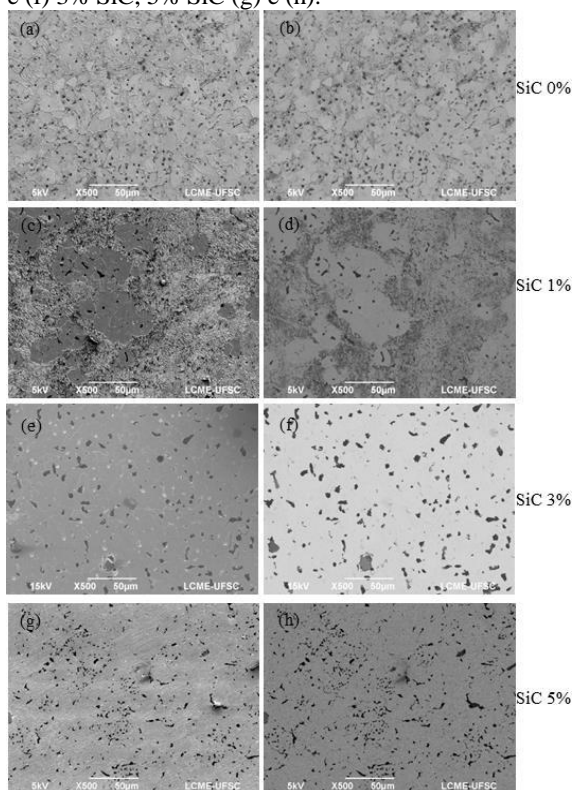


Pode se observar que nesta temperatura (1100 °C) 10 minutos de sinterização já são suficientes para a formação dos nódulos de grafite; entretanto os mesmos são pequenos. Até o tempo de 60 minutos os nódulos tendem a aumentar de tamanho. Para tempos maiores acima de 120 minutos observa-se que os nódulos diminuem de tamanho e

quantidade e há um aumento do tamanho dos poros. O tempo faz com que a microestrutura evolua de uma matriz ferrítica com nódulos para uma matriz perlítica quase sem nódulos, ou seja, o carbono dos nódulos se difunde gradativamente na matriz nas regiões onde não se encontra estabilizada a fase cúbica de corpo centrado da matriz ferrosa (cuja estabilização depende do teor de Si presente) ao longo do tempo.

Outro parâmetro que pode influenciar na evolução microestrutural é quantidade de SiC adicionado à matriz. A influência da quantidade de SiC na evolução da morfologia e da estrutura dos nódulos de grafite, foi analisada nas ligas Fe+0,6C contendo distintos teores de SiC (0, 1, 3, e 5% em massa), sinterizadas a 1100 °C durante 60 minutos. As microestruturas resultantes podem ser observadas na sequência de fotografias apresentadas na Figura 62.

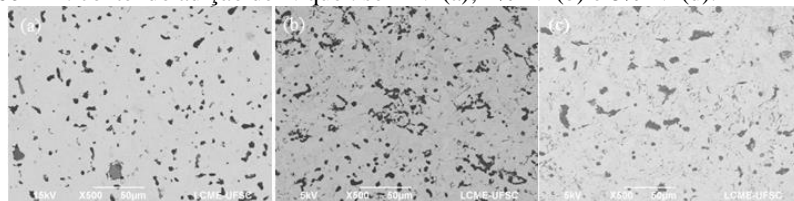
Figura 62 – Imagem obtida por MEV, da amostra sinterizada em 1100 °C por 60 min. contendo diferentes teores de SiC: 0% SiC (a) e (b), 1% SiC (c) e (d) 3% SiC (e) e (f) 3% SiC, 5% SiC (g) e (h).



A liga de Fe+0,6C, sem a adição de SiC, apresenta uma microestrutura formada por ferrita + perlita + poros residuais típicos de aços sinterizados; obviamente, sem a presença de nódulos de grafite. Acrescentando-se 1% em massa de SiC, a microestrutura passa a ser quase que totalmente perlítica, com alguns anéis de ferrita com uma disposição heterogênea próxima a pequenos e poucos nódulos de grafite, e poros. Quando se adiciona 3% de SiC a matriz apresenta uma microestrutura formada por ferrita + nódulos de grafite + poros. Para uma adição de 5% de SiC em massa, a microestrutura obtida também é constituída apenas por ferrita + poros + nódulos de grafite. Pode se observar que os nódulos de grafite nas amostras com 5% de SiC em massa, são menores, assim como a quantidade de nódulos por unidade de volume é maior.

A fim de se avaliar a influência da fase cristalina da matriz metálica foram produzidas amostras com a adição do elemento de liga níquel na liga Fe +0,6%C +3%SiC+(X)%Ni. Por ser um elemento estabilizador da austenita (fase γ), o níquel pode influenciar na cinética de dissociação do SiC. A Figura 63 apresenta, para a amostra sinterizada em 1100 °C, a microestrutura e os nódulos formados quando é adicionando níquel à composição da liga.

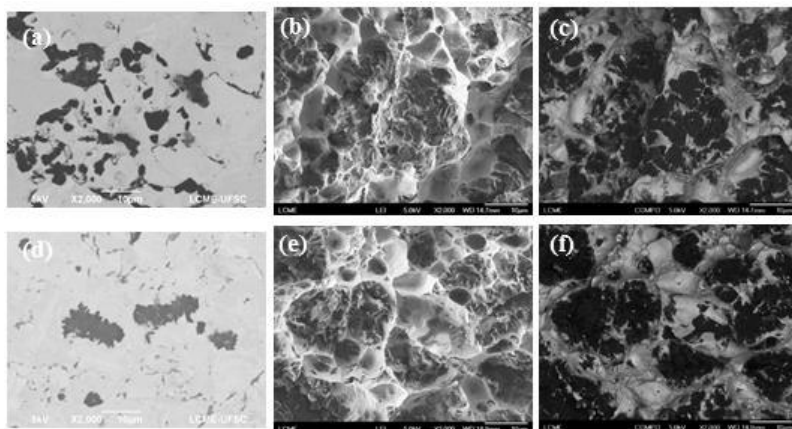
Figura 63 – Imagem obtida por MEV das amostras sinterizadas em 1100 °C por 60 min. contendo adição de Níquel: sem Ni (a); 4% Ni (b) e 8% Ni (d).



Observando a microestrutura das ligas com a adição de níquel em sua composição nota-se que a formação dos nódulos de grafite é de fato modificada pela adição do níquel. Na liga contendo 4% de níquel os nódulos são formados encontram-se muito próximos entre si e bem distribuídos na matriz metálica. Quando é acrescentado 8% de níquel o tamanho do nódulo fica maior. Como o níquel é um elemento estabilizador da fase γ , a solubilidade do silício é, então, diminuída quando comparado a solubilidade deste elemento na fase α . Além disso, o silício possui menor difusividade na fase γ e, em decorrência, ocorre um aumento da concentração deste elemento na matriz próximo às partículas de Si em dissociação, reduzindo drasticamente a dissolução

do carbono na matriz ferrosa devido à baixa solubilidade de carbono na ferrita. Este fato pode ser responsável pelo maior tamanho do nódulo de grafite formado. Comparando o tamanho dos nódulos formados nas amostras com 4% e 8% de níquel, sinterizados na temperatura de 1100 °C, percebe-se que o tamanho do nódulo é maior na liga contendo 8% de Ni. Na Figura 64 são mostradas imagens onde isto pode ser observado para amostras contendo 4 e 8 % de níquel, seção transversal (Na Figura 64 (a) e (d)) e a superfície de fratura (Figura 64 (b), (c), (e) e (f)).

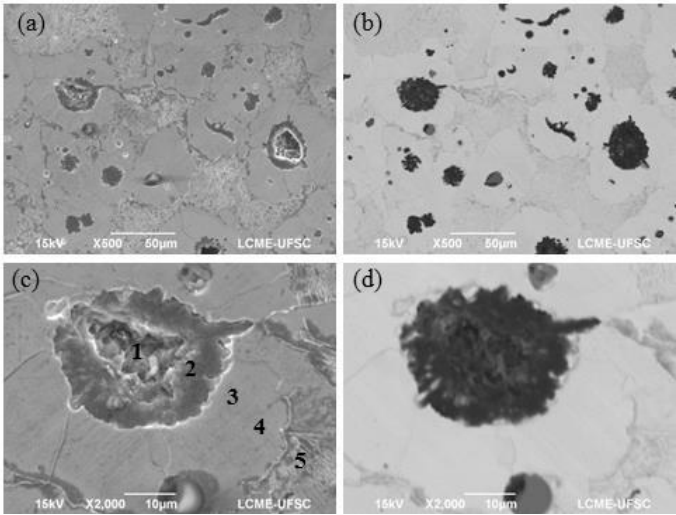
Figura 64 – Imagem obtida por MEV das amostras sinterizadas em 1100 °C por 60 min. contendo adição de Níquel: 4% Ni (a); superfície de fratura 4% Ni, modo SE (b) e (c) modo BSE e 8% Ni (d); superfície de fratura 8% Ni, modo SE (b) e (c) modo BSE.



Os nódulos formados com a presença de níquel na matriz são maiores e mais compactos quando comparado aos nódulos formados nas mesmas condições de sinterização sem a adição de níquel. Na liga contendo 4% de níquel, quando sinterizada em 1200 °C, observam-se nódulos de grafite muito maiores e mais arredondados; alguns inclusive apresentam poros no seu interior, conforme mostrado na Figura 65.

Quando a sinterização foi realizada na temperatura de 1200 °C forma-se claramente um anel de fase α entre os nódulos de grafite e a região onde ocorre a formação e perlita. Já nas amostras sinterizadas em 1100 °C, não se percebeu a formação de perlita no esfriamento; isto pode ser atribuído a provável menor quantidade de carbono, bem como de Si, presente na matriz na devido a dissociação mais lenta do SiC nesta temperatura.

Figura 65 – Imagem obtida por MEV sinterizada em 1200 °C por 60 min. contendo adição de 4% níquel: modo SE (a) e (c); modo BSE (b) e (d).



Na Tabela 5, são apresentadas as análises químicas dos pontos indicados na Figura 65 (c).

Tabela 5 – Análise química EDS pontual fratura Figura 45, HT: 15kV

Ponto	C-K	Si-K	Fe-K	Ni-K
	% peso	% peso	% peso	% peso
1	80.08	0.78	19.14	0
2	89.93	0.26	9.81	0
3	2.28	1.30	91.99	4.42
4	1.51	1.32	93.57	3.61
5	5.90	1.42	89.59	3.09

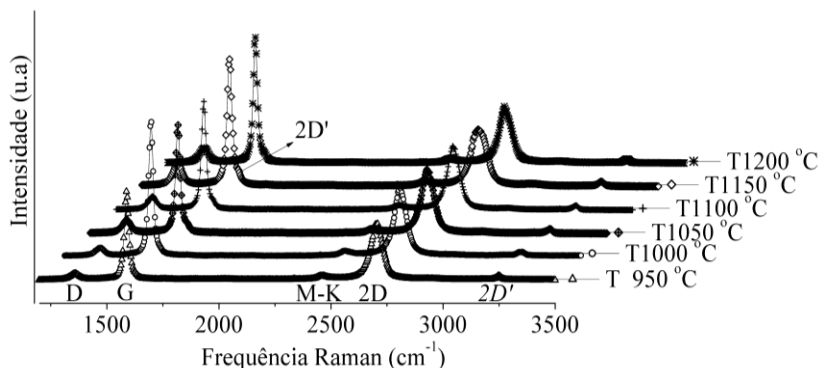
Conforme mostrado, a modificação dos parâmetros de sinterização, a quantidade de SiC e a adição de níquel na matriz (elemento de liga estabilizador da fase austenita) geram uma diferença na microestrutura da matriz e nos nódulos de grafite decorrentes da dissociação do SiC. Para avaliar as influências destes parâmetros no grau de ordenação da estrutura formada pela dissociação do SiC, no próximo capítulo será apresentado o resultado da caracterização realizada por espectroscopia Raman.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS NÓDULOS DE GRAFITE POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

Um das técnicas utilizadas para determinar a organização do grafite formado pela dissociação do carbetto de silício (SiC) na matriz de ferro durante a sinterização foi a espectroscopia Raman. Todos os materiais a base de carbono exibem picos Raman característicos na região entre 1000 e 2700 cm^{-1} . Para os materiais gráfiticos, essa região é referente às bandas D, G, D' e 2D. A banda G (1500 a 1600 cm^{-1}) é um modo de primeira ordem com simetria E_{2g} . As bandas D (1200 a 1400 cm^{-1}) e D' (1600 - 1630 cm^{-1}), surgem devido aos processos Raman de dupla ressonância dos anéis, que são inibidos em grafite sem defeitos (FERRARI, 2000). A banda em $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ é chamada de 2D (antigamente chamada de G') que varia com o número de camadas e o tipo de empilhamento. Dependendo da estrutura do carbono e o comprimento de onda da excitação utilizada, as posições destas bandas podem variar (FERRARI, 2000). Os espectros Raman apresentados nesta tese foram obtidos a partir de um laser com comprimento de onda de 532 nm ($2,34\text{ eV}$). Os espectros Raman, foram obtidos do volume do nódulo nas superfícies preparadas por fratura.

Inicialmente serão apresentados os resultados do estudo da dissociação do SiC em diferentes temperaturas onde foi utilizada a liga $\text{Fe}+0,6\text{C}+3\text{SiC}$ e o tempo de sinterização foi de 60 minutos. A Figura 66 mostra os espectros Raman adquiridos das amostras sinterizadas em diferentes temperaturas (950 , 1000 , 1050 , 1100 , 1150 e $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Figura 66 - Espectros Raman dos nódulos de grafite formando em diferentes temperaturas de sinterização, por 60 minutos ($E_{\text{laser}}=2,34\text{ eV}$).



Quando analisados por espectroscopia Raman, os nódulos de grafite formados nas distintas temperaturas, de um modo geral, apresentam os mesmos picos. Observando a composição geral dos espectros, destacam-se dois picos mais intensos e bem característicos de materiais grafiticos. O primeiro pico está localizado na região próxima a 1600 cm^{-1} , o segundo em uma frequência mais alta, em aproximadamente 2700 cm^{-1} . Correlacionado as frequências dos espectros com os picos ativos do grafite, identifica-se o pico na frequência em $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$, com sendo o pico da banda G e o pico em $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ é chamado de banda 2D (G'). Além destes dois picos mais intensos, bandas G e 2D, outros picos de menor intensidade são observados. O pico menos intenso, em $\sim 1360\text{ cm}^{-1}$, é o pico da banda D. Os demais picos de menores intensidades na região de altas frequências podem ser atribuídos, tanto a “*overtones*”, quanto há combinações de modos, isto é, processos que envolvem dois ou mais fônons, ou processos de dupla ressonância. A banda D (1360 cm^{-1}) detectada é de baixa intensidade. Esta banda não está presente nos materiais grafiticos de elevada qualidade estrutural, mas ocorre quando há desordem ou defeitos na estrutura, tais como, defeitos pontuais, sublimites, vazios, poros e arestas, (PIMENTA et al., 2007; FERRARI et al., 2007; MALARDI et al., 2009) o que sugere que o grafite formado pela dissociação contenha tais defeitos. A partir da temperatura de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ passa a se observar também nos espectros a presença do pico em $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ que representa a banda D' (Figura 66). A banda D', assim como a banda D, são observadas nos espectros Raman de materiais grafiticos desordenados, embora com uma intensidade menor quando comparada com a banda D.

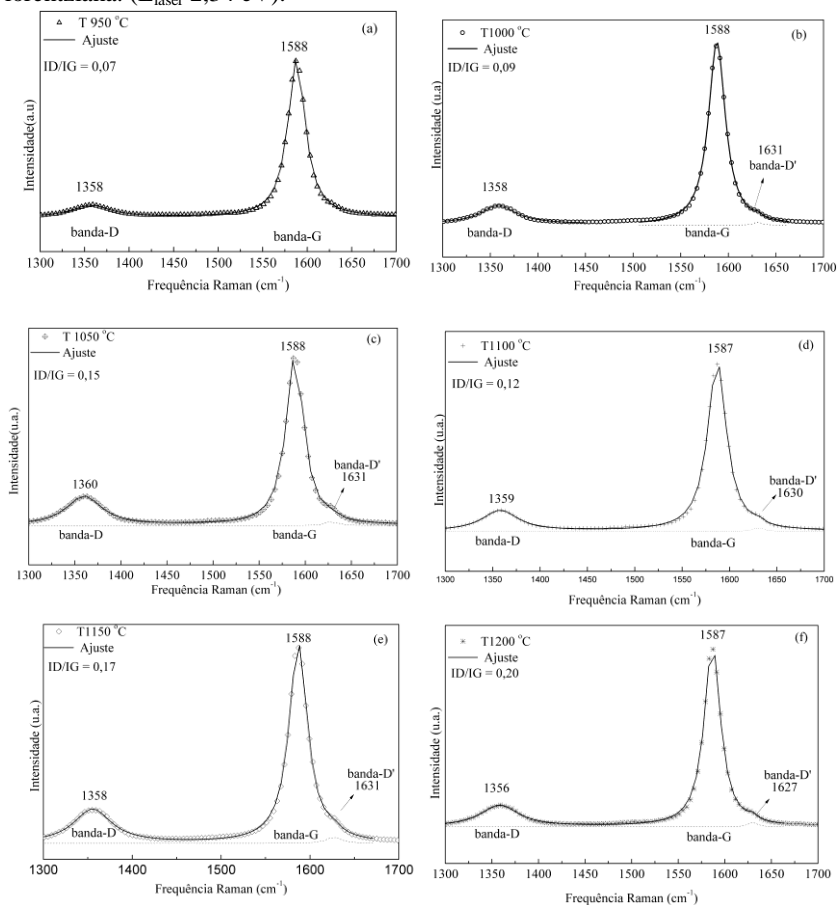
Na Tabela 6, pode se ver os dados das bandas D, G e 2D e a razão ID/IG.

Tabela 6 – Dados Raman – diferentes temperatura de sinterização.

Temp. (°C)	Banda D		Banda G		Banda 2D		ID/IG
	Posição	<i>FWHM</i>	Posição	<i>FWHM</i>	Posição	<i>FWHM</i>	
950	1358	51	1588	23	2705	69	0,07
1000	1358	44	1588	20	2705	66	0,09
1050	1360	48	1588	23	2702	70	0,15
1100	1359	50	1587	23	2703	75	0,12
1150	1358	52	1588	25	2700	79	0,17
1200	1356	57	1587	24	2700	75	0,20

A distribuição do espalhamento Raman é uma função lorentziana (GOUADEC; COLOMBA, 2007); portanto, os espectros foram ajustados pela função lorentziana, utilizando o software MicrocalOrigin®, versão 6.0. A Figura 67 mostra com mais detalhes o espectro Raman dos nódulos de grafite formados durante a sinterização em diferentes temperaturas por 60 minutos, entre as frequências 1300 a 1700 cm^{-1} ; desta forma, pode-se ver os detalhes das bandas D, G e D'.

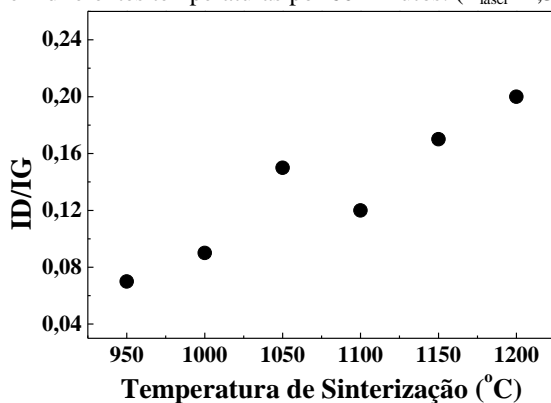
Figura 67 - Espectros Raman das bandas D e G dos nódulos de grafite formados em diferentes temperaturas de sinterização: 950°C (a), 1000°C (b), 1050°C (c), 1100°C (d), 1150°C (e), 1200°C (f), ajustados utilizando a função lorentziana. ($E_{\text{laser}} = 2,34 \text{ eV}$).



Na Figura 67, os pontos experimentais estão representados por símbolos, o ajuste total é a linha contínua e o pico D' está destacado com uma curva tracejada, pois o mesmo é pouco intenso e de difícil visualização.

A partir dos ajustes realizados utilizando-se a função lorentziana pode-se calcular a razão das intensidades (R) entre os picos D e G (ID/IG). Em geral, a razão entre a intensidade da banda D e da banda G, é usada como uma medida do grau de ordenação das amostras de carbono. As razões obtidas foram plotadas no gráfico da Figura 68. Percebe-se que o aumento da temperatura de sinterização resultou em um aumento da razão (R) ID/IG de ~0,07 para ~0,2.

Figura 68 – Razão (R) entre as intensidades das bandas D e G, para amostras sinterizadas em diferentes temperaturas por 60 minutos. ($E_{\text{laser}}=2,34$ eV).



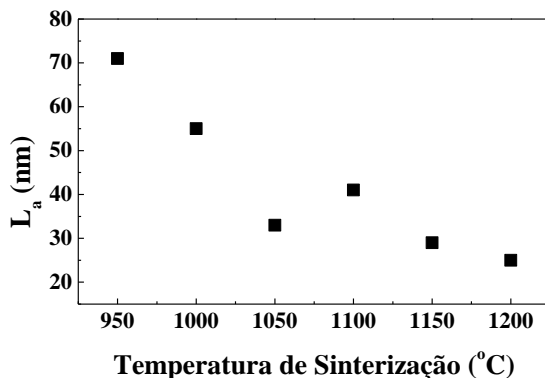
Conclui-se, pela razão ID/IG (Figura 68), que quanto maior a temperatura de sinterização menor a ordem do material gráfico formado, ou seja, há um aumento dos defeitos com o aumento da temperatura, já que a banda D aumenta com impurezas, vacâncias, fronteira de grãos ou outros defeitos.

Diversos trabalhos usam a razão (ID/IG) como sendo proporcional a $1/L_a$, em que L_a é o tamanho de cristalito no plano do grafite no intervalo de 2,5 nm $<L_a < 2000$ nm (TUINSTRA; KOENIG, 1970a). O tamanho do cristalito pode ser estimado usando a chamada relação Tuinstra-Koenig (TK), onde:

$$L_a = \frac{C(\lambda)}{[ID/IG]^{-1}} \quad (9)$$

Deve-se tomar bastante cuidado, pois a relação (ID/IG) é fortemente dependente da energia do laser (E_{laser}). Para cada E_{laser} há uma constante C , que deve ser utilizada. As razões (ID/IG) mostradas na Figura 68 foram obtidas através de um laser com E_{laser} 2,34 eV (532nm), onde $C = 4.95$ nm (ISMACH, 2010). Os tamanhos dos cristalitos foram calculados, utilizando a constante C usada por Ismach (2010) e os valores encontrados estão dispostos no gráfico da Figura 69. Analisando os dados obtidos através da relação TK observa-se que houve uma diminuição do tamanho dos cristalitos com o aumento da temperatura, (Figura 69). O valor de L_a é ~ 70 nm para as amostras sinterizadas a 950 °C, diminuindo para ~ 25 nm para amostra sinterizadas a 1200 °C.

Figura 69 – Tamanho do cristalito L_a , para amostras sinterizadas em diferentes temperaturas por 60 minutos.

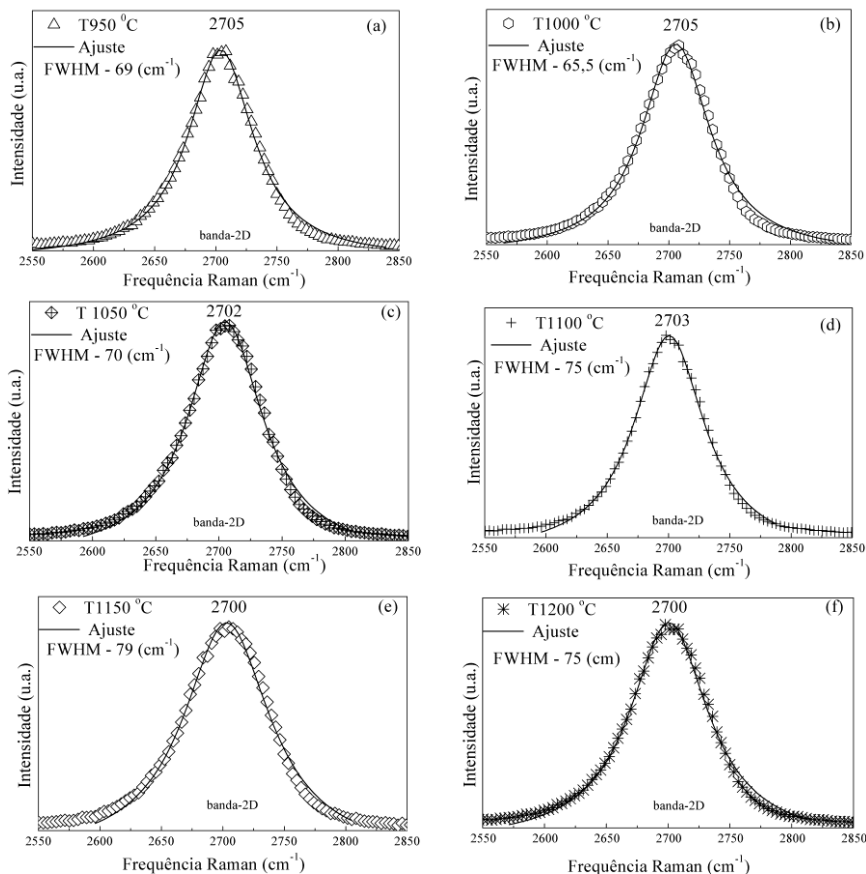


Esses cálculos são feitos assumindo que a banda D decorre principalmente de limites de domínio. Os valores calculados podem ser menores do que o efetivo valor de L_a , devido à existência de outros defeitos. Ferrari e Robertson (2000) também salientaram que a equação TK pode subestimar o tamanho dos domínios do cristal em amostras de grafite, porque assume um tamanho de domínio uniforme, ao contrário de métodos de difração de raios X, que são mais sensíveis aos domínios maiores. Deste modo, um maior tamanho do domínio deve ser esperado nestas amostras; entretanto, este resultado calculado pela relação TK fornece uma pista da influência da temperatura na qualidade das folhas de grafite formada.

Outra região do espectro Raman que revela informações importantes dos materiais grafíticos é a região de segunda ordem do

espectro, entre 2450 cm^{-1} e 3250 cm^{-1} . Nas amostras sinterizadas em diferentes temperaturas, o espectro Raman exibe três picos de segunda ordem, $\sim 2450\text{ cm}^{-1}$, $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 3250\text{ cm}^{-1}$. O pico de maior relevância nesta região do espectro para materiais grafiticos está centrado em $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$, é chamado de banda 2D (G'). A Figura 70 mostra a região do espectro entre as frequências 2550 cm^{-1} e 2750 cm^{-1} , destacando desta forma, a banda 2D.

Figura 70 – Espectros Raman banda 2D, dos nódulos de grafite formando em diferentes temperaturas de sinterização, 950°C (a); 1000°C (b); 1050°C (c); 1100°C (d); 1150°C (e); 1200°C (f), por 60 minutos, ajustados utilizando a função lorentziana. ($E_{\text{laser}}=2,34\text{ eV}$).



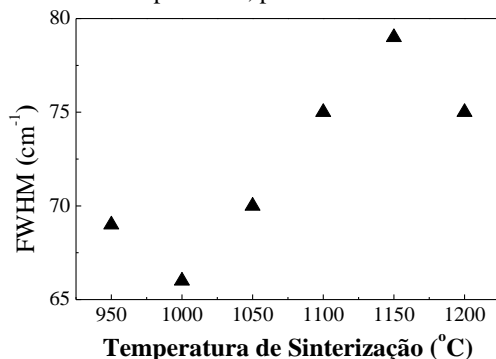
Esta banda é afetada pela ordem de empilhamento fora do plano como mostrado por Lespade et al. (1984) e Wilhelm et al. (1998). Os picos da banda 2D plotados na Figura 70, são ajustados com apenas uma função lorentziana

A forma e a posição da banda 2D, apresentam informações do número e da estrutura do empilhamento das camadas de grafeno. A banda 2D do grafeno e o grafite turbostrático (Figura 20), possuem um aparência semelhante; por isso, deve-se ter cuidado quando se atribui o número de camadas de acordo com o aspecto da banda 2D. O que diferencia a banda 2D do grafeno para o grafite turbostrático é a largura do pico a meia altura (*FWHM*) e a posição do pico. Para o grafeno a *FWHM*, está entre $24\text{--}30\text{ cm}^{-1}$ e para o grafite turbostrático a *FWHM* é maior que 50 cm^{-1} . A posição do pico 2D, do grafite turbostrático é deslocado em $\sim 8\text{ cm}^{-1}$ para a direita, a partir do pico 2D do grafeno que está centrado em $\sim 2680\text{ cm}^{-1}$, dependendo da energia do laser.

Portanto, a banda 2D pode ser usada para quantificar os parâmetros estruturais ao longo do eixo *c*, uma vez que esta banda é muito sensível a ordem de empilhamento das folhas de grafeno ao longo deste eixo. A partir das informações acima, se pode relacionar banda 2D e o tamanho do cristalito L_a entre 20 – 60 nm do grafite obtido pela dissociação do SiC no estado sólido, das amostras sinterizadas em diferentes temperaturas, ao grafite turbostrático. No grafite turbostrático a ausência da ordem de empilhamento entre os planos do grafeno resulta em uma interação muito fraca entre os planos adjacentes e a distância intermediária entre as camadas adjacentes ($> 0,342\text{ nm}$) é maior do que para o grafite cristalino ($0,335\text{ nm}$). Essa falta de sequência, portanto, não tem uma grande influência no espectro de primeira ordem, mas tem uma acentuada influência no espectro de segunda ordem (WILHELM et al., 1998). Devido a esta falta da ordem no eixo *c* o grafite turbostrático pode ser considerado um material bidimensional 2-D, em uma primeira aproximação. Segundo Pimenta (2007), a semelhança do espectro Raman da banda 2D do grafite turbostrático para o grafeno com uma única camada, fornece evidências experimentais diretas de que um grafite turbostrático pode ser considerado como um grafite 2-D. Estes dados servem de base para explicar o melhor comportamento tribológico apresentado por este material, conforme observado por Binder (2009), e mostrado na Figura 15 e Tabela 1.

A Figura 71 mostra a *FWHM*, da banda 2D, os valores de *FWHM* aumentam com o aumento da temperatura.

Figura 71 – Largura a meia altura (FWHM) da banda 2D, para amostras sinterizadas em diferentes temperaturas, por 60 minutos.



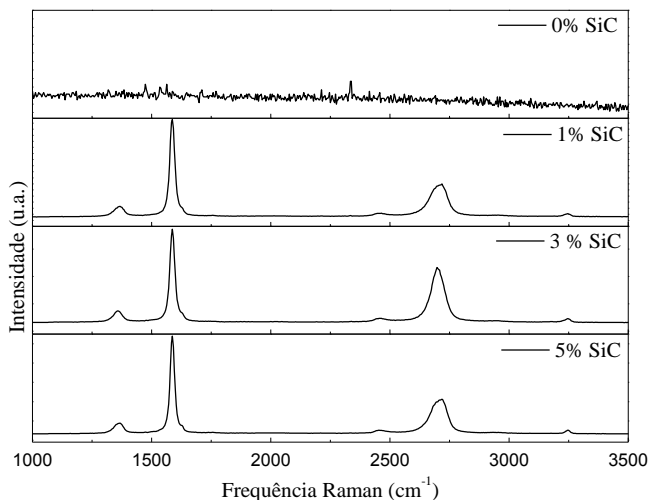
A largura da banda 2D do grafite obtido por difusão na fase sólida do SiC durante a sinterização é maior do que a descrita na literatura (PIMENTA et al., 2007; JORIO et al., 2011; WILHELM et al., 1998; ISMACH, 2010) para o grafite turbostrático, tal fato pode ser explicado devido a presença de átomos estranhos (Si e Fe) intercalados entre as camadas de grafite, ocasionando o alargamento da banda 2D.

A partir dos dados obtidos por espectroscopia Raman, conclui-se que os nódulos de grafite formados em diferentes temperaturas durante a sinterização são formados por uma estrutura turbostrático, ou seja, há uma falta de uma sequência de empilhamento ao longo do eixo *c*.

O efeito da quantidade de SiC (composição da liga) também foi estudado por espectroscopia Raman. Neste estudo foram utilizadas as amostras contendo as seguintes composições: Fe+0,6C+0SiC, Fe+0,6C+1SiC, Fe+0,6C+3SiC e Fe+0,6C+5SiC, o tempo de sinterização foi de 60 minutos e a temperatura de 1100 °C. A Figura 72 mostra os espectros Raman dos nódulos de grafite das amostras sinterizadas com diferentes teores de SiC.

Nas amostras sinterizadas sem adição de SiC, foram observados somente ruído nos espectros Raman, não exibindo os picos característicos do grafite, como já era esperado. Já nos espectros Raman das amostras contendo SiC, são observados os picos característicos dos materiais gráfiticos, isto é, as bandas D, G e 2D. A principal diferença observada nos picos Raman, entre os nódulos de grafite formados com diferentes percentuais de SiC, está na banda 2D.

Figura 72 – Espectros Raman dos nódulos de grafite formando em diferentes percentuais de SiC. ($E_{\text{laser}}=2,34 \text{ eV}$).



A Tabela 7, apresenta as bandas D, G, 2D e a razão ID/IG obtidas dos espectros Raman Figura 72 e confirma a principal diferença na largura a meia altura da banda 2D.

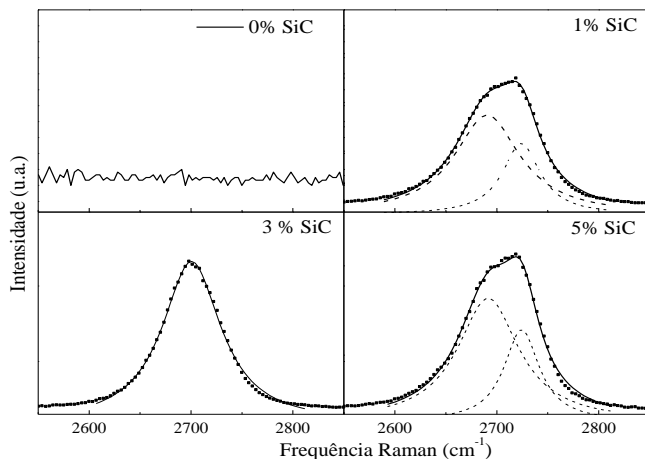
Tabela 7 – Dados Raman – com diferentes percentual de SiC

% SiC	Banda D		Banda G		Banda 2D		ID/IG
	Posição	FWHM	Posição	FWHM	Posição	FWHM	
0	-	-	-	-	-	-	-
1	1362	40	1587	23	2703	94	0,11
3	1360	50	1587	23	2703	75	0,10
5	1362	37	1587	22	2705	90	0,12

Nos dados apresentados na Tabela 7, observa-se que as bandas D e G são bem semelhantes, ou seja, a densidade de defeitos e o tamanho dos cristalitos formados não apresentam mudanças expressivas com o aumento do teor de SiC. No entanto, a banda 2D, que traz informações do número de folhas de grafeno e da estrutura do empilhamento destas folhas, apresenta uma diferença significativa entre os diferentes teores de SiC. A Figura 73 mostra essa região do espectro (banda 2D) com maiores detalhes. Os dados experimentais da Figura 73 estão representados por símbolos quadrados, os picos lorentzianos estão

representados por linhas pontilhadas e o ajuste total por uma linha contínua.

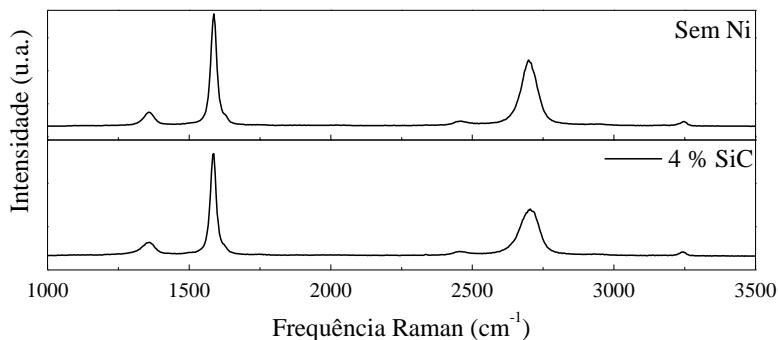
Figura 73 – Espectros Raman dos nódulos de grafite formando em diferentes percentuais de SiC (0% SiC, 1% SiC, 3% SiC e 5% SiC). ($E_{\text{laser}}=2,34$ eV).



Os nódulos com 3% de SiC, são ajustados por apenas um curva lorentzina, caracterizando uma estrutura turboestrática. As bandas 2D para as amostras com 1% e 5% de SiC, são ajustadas por duas curvas lorentzianas, assim como para material grafítico ordenado. Entretanto, o perfil da banda 2D para materiais grafíticos ordenados tem uma forma de ombro (ver Figura 1 e Figura 20). O perfil dos nódulos de grafite das amostras sinterizadas com 1% e 5% de SiC, não se assemelha a este perfil em forma de ombro. Como mencionado anteriormente, a forma do pico e a quantidade de picos contidos na banda 2D trazem informações da quantidade de camadas de grafeno e a forma que as mesmas estão dispostas. Nas amostras sinterizadas com 1% e 5% de SiC pode haver uma combinação da presença de grafite e grafite turboestrático uma vez que a banda 2D destas amostras é ajustada por duas funções lorentzianas, como para o grafite, e sua forma se semelhante ao perfil da banda 2D do grafite turboestrático.

A amostra sinterizada contendo 4% de níquel na composição possui um espectro muito semelhante ao das amostras sinterizadas sem a presença de níquel, ambas contendo 3% de SiC e sinterizadas em 1100 °C, por 60 minutos, como apresentado na Figura 74.

Figura 74 – Espectros Raman dos nódulos de grafite formando com adição de 4% de níquel. ($E_{\text{laser}}=2,34$ eV).



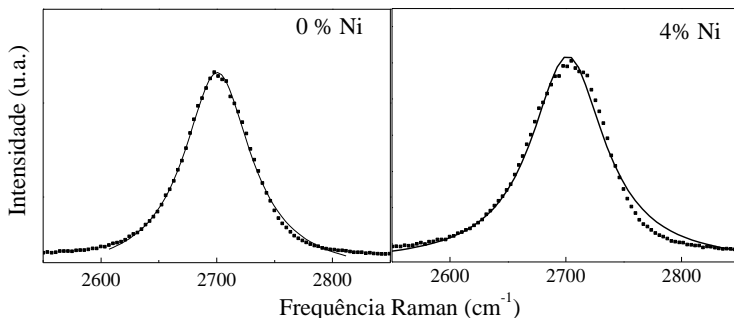
Na Tabela 8 estão expostos os dados obtidos no espectro Raman das amostras com e sem níquel.

Tabela 8 – Dados Raman – Amostra sinterizada com 4 % de níquel a 1100 °C por 60 minutos.

% Ni	Banda D		Banda G		Banda 2D		ID/IG
	Posição	FWHM	Posição	FWHM	Posição	FWHM	
3	1360	50	1587	23	2703	75	0,10
4	1358	51	1587	23	2702	78	0,11

As amostras que foram sinterizadas com 4% de níquel também produziram grafite turbostrático como pode ser visto na Figura 75.

Figura 75 – Espectros Raman dos nódulos de grafite formando em diferentes percentuais de SiC (0% SiC, 1% SiC, 3% SiC e 5% SiC). ($E_{\text{laser}}=2,34$ eV).



A caracterização por espectroscopia Raman feita nesta tese foi realizada no volume total do nódulo; já a caracterização por microscopia eletrônica de transmissão foi realizada nas folhas do nódulo, permitindo desta forma a observação das folhas isoladas. Os resultados do MET estão apresentados na próxima seção.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS NÓDULOS DE GRAFITE POR MICROSCOPIA DE TRANSMISSÃO

Para analisar a estrutura das folhas isoladas dos nódulos de grafite em detalhes foi utilizada a microscopia eletrônica de transmissão. Foi utilizado o microscópio eletrônico de transmissão de 100 kV, associado com a técnica de padrão de difração de elétrons de área selecionada (padrão SAED), e o microscópio eletrônico de transmissão de 200 kV (HRTEM). Os softwares, Digital Micrograph versão 3.6.1 da GATAN e JEMS (Java Electron Microscopy Software versão 3.7624U2012) foram usados para efetuar os cálculos das medidas das distâncias interplanares e para executar a simulação dos padrões de difração, respectivamente.

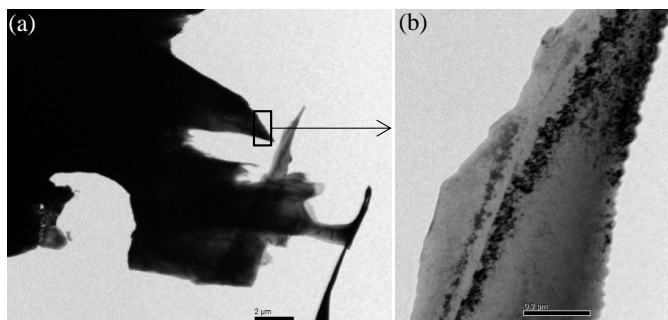
Como foi explicado na seção 2.3.2, as imagens de campo claro (BF) são adquiridas a partir da seleção do feixe transmitido, ou seja, do ponto central do padrão de difração (PD). Para as imagens de campo escuro (DF) são selecionados pontos difratados do PD, ou seja, a imagem formada será de um conjunto específico de planos hkl .

Como descrito na seção 3.2.1, existem diversas maneiras de se preparar as amostras para MET. A qualidade dos resultados está intimamente ligada ao preparo das amostras a serem analisadas; portanto, essa é uma etapa muito importante. Três tipos de preparo, disponíveis no LCME/UFSC, foram utilizados buscando preservar a estrutura das folhas de grafite a serem analisadas no MET. A seguir serão apresentados os resultados obtidos para os três métodos.

Uma primeira tentativa foi realizada sem a utilização do polimento iônico. A parte central da amostra foi desbastada, no “*dimple*” ficando com a forma de uma calota esférica até que seu centro fosse perfurado devido ao afinamento do centro da calota, sendo esta parte mais fina a ser observada. A etapa do polimento iônico não foi realizada, pois nessa etapa pode ocorrer implante iônico, ocasionando a modificação química da região próxima à superfície sendo que o material é fisicamente danificado (a camada superior é geralmente amorfizada) (WILLIAMS; CARTER, 2009). A Figura 76 mostra uma

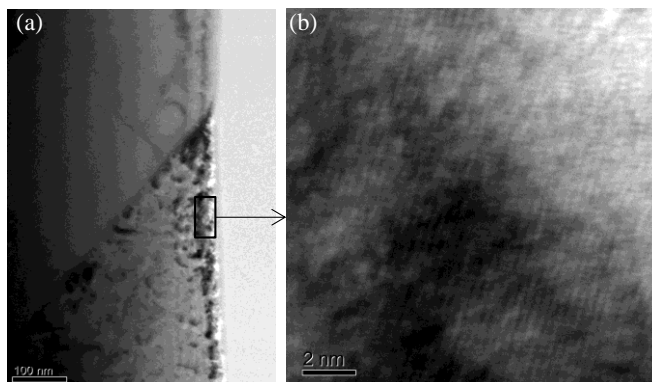
amostra preparada pelo método autossustentável do tipo “plane-view” (vista de topo), sem o polimento iônico.

Figura 76 - Imagem obtida por MET, amostra sem polimento iônico. Vista geral (a); detalhes da amostra, campo claro (b).



Sem a utilização do polimento iônico não se obteve áreas finas com transparência suficiente para a passagem do feixe de elétrons como pode ser observado na Figura 76. Portanto, uma segunda amostra foi feita com o polimento iônico e as imagens são apresentadas na Figura 77. Na Figura 77 (a) percebe-se que há um conjunto grande de partículas escuras espalhadas por toda a amostra. Na imagem da Figura 77 (b) tem-se um destes pontos ampliado. A preparação das amostras com o polimento iônico apresentou-se mais coerente do que sem o polimento, com bastante área fina, porém não há uma garantia de que os nódulos não tenham sofrido perturbações durante o preparo.

Figura 77 - Imagem obtida por MET amostra com polimento iônico. Vista geral (a); detalhes da amostra (b).

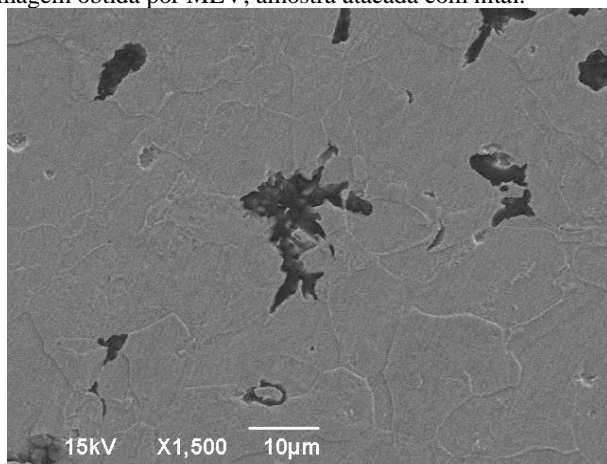


Aparentemente esse tipo de preparo gera perturbações e amorfização dos nódulos, durante o preparo. Esse tipo de preparo favorece o cisalhamento da estrutura do grafite durante o processo de lixamento e polimento e a amorfização pode acontecer pelo aquecimento durante o polimento iônico.

Observam-se nódulos micrométricos nas imagens de MEV (Figura 78) e com a preparação do tipo “plane-view” apenas são observados precipitados nanométricos. Com este tipo de preparo de amostras não se garante confiabilidade nos resultados obtidos; por este motivo não foram aprofundados os estudos das estruturas dos nódulos de grafite utilizando amostras preparadas por este método. Uma nova estratégia de preparação foi então abordada, chamado de método de réplica e extração.

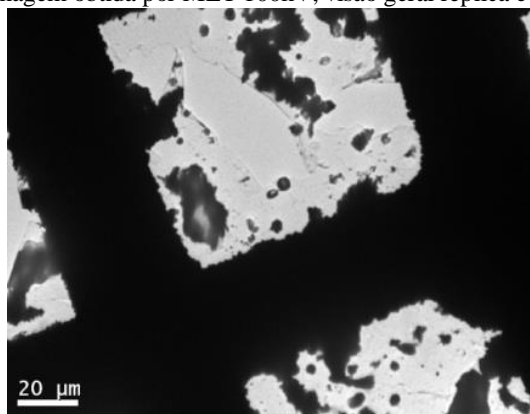
O método de réplica e extração é um método bastante utilizado na caracterização de precipitados para observação no MET. Este método foi adaptado para que se conseguisse a extração dos nódulos. A otimização deste método para a extração dos nódulos está descrita no item 3.2.1. A Figura 78 apresenta uma imagem de MEV da amostra, depois de atacada com nital e antes da deposição da camada de carbono, para a extração da réplica. Como pode ser observado, o tamanho dos nódulos de grafite varia entre 1 a 25 μm .

Figura 78 – Imagem obtida por MEV, amostra atacada com nital.



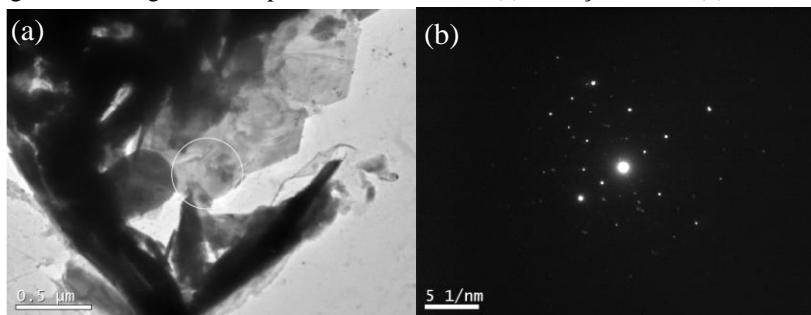
A Figura 79 apresenta uma imagem de baixa ampliação dos nódulos de grafite extraídos por réplica, no porta-amostra gradeado.

Figura 79 - Imagem obtida por MET 100kV, visão geral réplica e extração.



Na Figura 80 (a) temos uma imagem ampliada de uma das partículas extraídas na réplica. O círculo branco nesta figura, corresponde à área selecionada para obtenção do padrão de difração (SAED), apresentado na Figura 80 (b).

Figura 80 - Imagem obtida por MET 100 kV, BF (a); difração SAED (b).

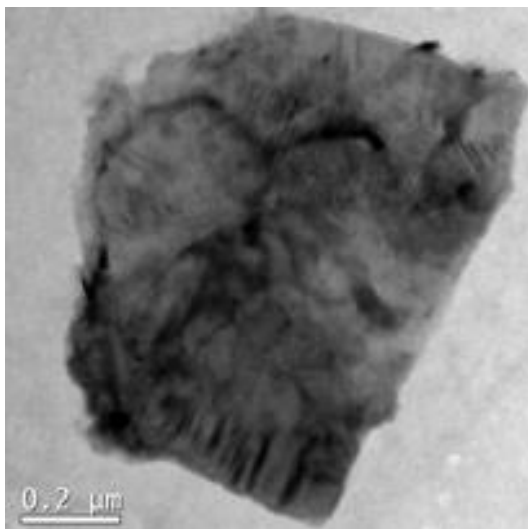


Ao analisar o padrão SAED da amostra não se encontra uma compatibilidade do padrão de difração com o material grafítico, pois poucos pontos se encaixam no padrão de difração do grafite. Na imagem de baixa magnificação se pode perceber que os nódulos de grafite foram extraídos da amostra, mas não se pode garantir que os mesmos não sofreram perturbações vindas dos lixamento, polimento e ataque químico com reagente de nital. Para maior confiabilidade nos resultados obtidos através da caracterização das folhas geradas nos

nódulos por MET buscou-se alternativas viáveis aos recursos disponíveis no LCME. Como nas amostras fraturadas (Figura 54) se percebia que os nódulos eram formados por pacotes de folhas finas relativamente soltas, uma nova alternativa foi proposta. Este método alternativo foi elaborado e desenvolvido nesta tese para este tipo de material e desenvolvida neste trabalho. As amostras fraturadas foram imersas em álcool e levadas em um aparelho de ultrassom para remover folhas por sonicação. As folhas de grafite ficaram em suspensão no álcool e puderam ser utilizadas como amostras para análise.

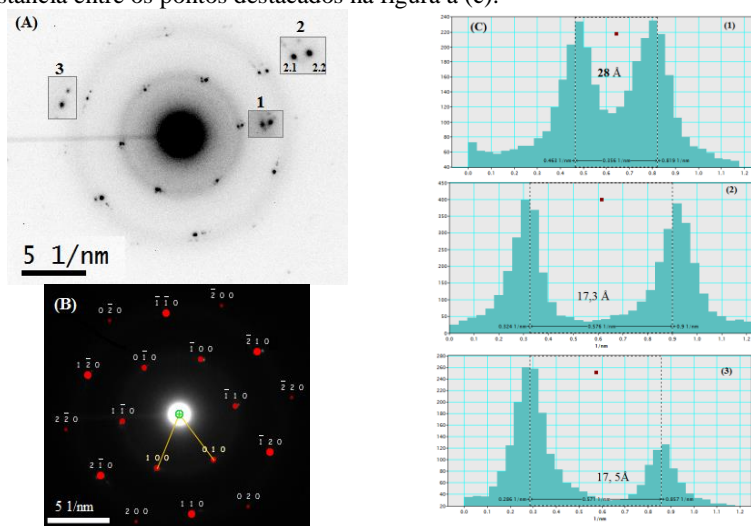
A Figura 81 apresenta uma imagem de Campo Claro (BF) obtida das folhas dos nódulos de grafite das amostras sinterizada em 1000 °C com 3% de SiC, obtidos pelo método de fratura e sonicação.

Figura 81 – Imagem obtida por MET (BF), folhas de grafite. Amostra 1000 °C, 3% SiC.



A Figura 82 (a) apresenta o padrão SAED da partícula da Figura 81, e o PD simulado e indexado para o grafite é mostrado na Figura 82 (b). Note que o SAED simulado para o grafite foi superposto ao padrão obtido experimentalmente e se encaixa muito bem. A Figura 82 (c) mostra a distância entre os pontos destacados no padrão de difração (Figura 82 (a)).

Figura 82 – Padrão SAED da amostra da Figura 81 (a); padrão de difração simulado (Jems) para o grafite e superposto ao SAED eixo de zona [001] (b); distância entre os pontos destacados na figura a (c).



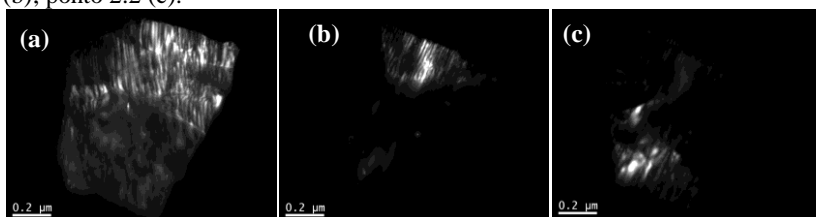
O padrão de difração mostra que se trata de um material gráfitico cristalino turbostrático, pois os pontos do padrão de difração (PD) estão deslocados, indicando a desordem no eixo c . No padrão SAED da Figura 82 (a), alguns pontos foram aumentados para facilitar a visualização dos pontos deslocados. Os pontos deslocados no PD indicam uma desordem no empilhamento dos planos do grafite que é resultante da falta de sequência no eixo c , característico do grafite turbostrático. As medidas mostradas na Figura 82 (c) foram feitas no espaço recíproco (PD) e transformadas para espaço real; os valores estão indicados no centro dos picos. Os valores dos deslocamentos estão na ordem de 28 a 17 Å. Os pontos de difração da região 3 do PD, tem um deslocamento de 17 Å de deslocamento com um ângulo de 4,3° de rotação (*misorientation*).

Foram obtidas imagens de campo escuro (DF) selecionando os pontos 1 e 2 do PD (Figura 82 (a)). Na imagem DF da Figura 83 (a) a abertura da difração (SAD) foi posicionada no ponto 1 da difração que corresponde ao plano $\bar{1}10$; já as imagens da Figura 83 (b) e (c) foram feitas posicionando a abertura nos pontos 2.1 e 2.2 do padrão de que correspondem ao plano $\bar{2}10$.

As franjas claras e escuras observadas nas imagens de campo escuro (Figura 83) podem ser atribuídas a padrões de Moiré. Os padrões

de Moiré são produzidos quando estruturas periódicas semelhantes estão sobrepostas com leve rotação entre si. As franjas de Moiré são importantes e confirmam a presença de uma estrutura turbostrática no grafite como observado no padrão de difração.

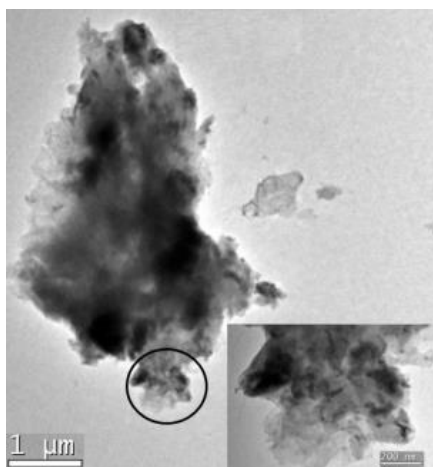
Figura 83 – Imagem campo escuro do PD da Figura 82: ponto 1 (a); ponto 2.1 (b); ponto 2.2 (c).



Dos três métodos utilizados, o que se mostrou mais adequado, para observação das folhas de grafite por MET, foi o de remoção de folhas de grafite do nódulo via sonicação das amostras fraturadas. Portanto, este foi o método aplicado para a análise das amostras no TEM, e os resultados serão apresentados a seguir. Foram analisados por MET os nódulos formados nas seguintes temperaturas: 1000, 1050, 1100, 1150, 1200 °C, por 60 min., com 3% SiC.

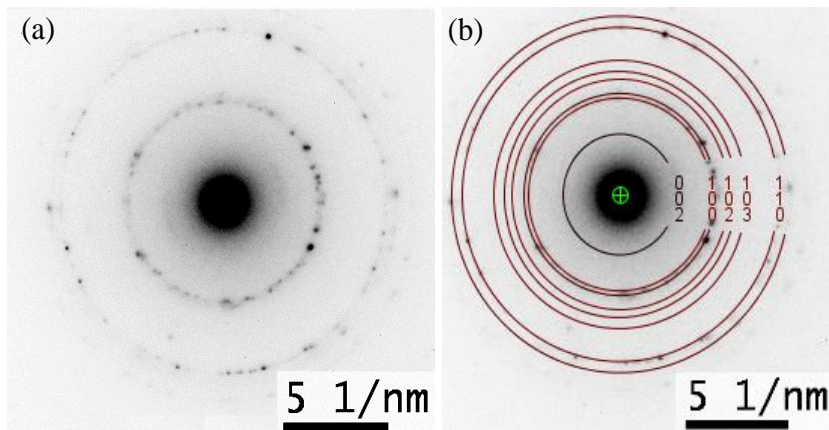
A Figura 84 mostra uma imagem de campo claro de uma folha de grafite da amostra processada a 1000 °C, com 3% SiC.

Figura 84 – Imagem campo claro, folhas de grafite. Amostra 1000 °C, 3% SiC.



A Figura 85 (a) mostra o padrão SAED de uma pequena área do material selecionada na imagem. A Figura 85 (b) apresenta o padrão simulado para o grafite sobreposto ao padrão obtido na amostra. Na Tabela 9 estão dispostos os valores de d_{hkl} medidos no padrão de difração e os valores tabelados.

Figura 85 – SAED área selecionada na imagem da Figura 84 (a); Simulação para grafite (b), amostra 1000 °C, 3% SiC.



O padrão SAED desta amostra apresenta uma distribuição radial pontilhada em forma de anéis. Essa característica de padrão de difração com anéis pontilhados indica uma menor aleatoriedade da orientação cristalina em sua orientação. O padrão de difração pontilhado também pode indicar um cristal com tamanho grande, maior do que os cristais que apresentam padrões difração com anéis contínuos. Portanto, o PD deste material indica que esta folha possui uma estrutura policristalina com um tamanho de grão grande e/ou com uma orientação não tão aleatória.

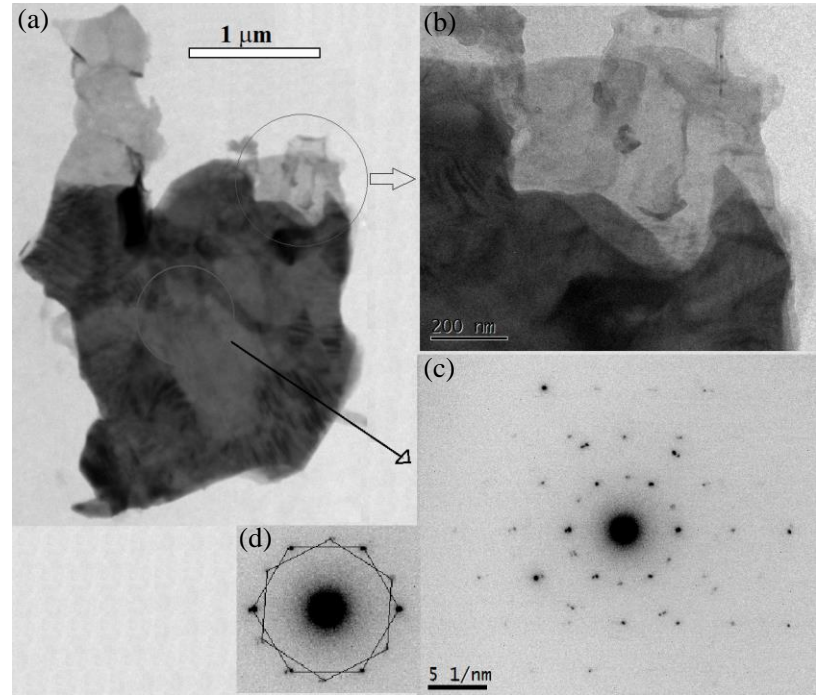
Na Tabela 9 estão dispostos os principais planos (d_{hkl}) da estrutura hexagonal do grafite medidos no padrão SAED da Figura 85 (a) e os valores de d_{hkl} tabelados.

Tabela 9 – Índices hkl do padrão SAED da Figura 85 para o grafite.

<i>(hkl)</i>	Tabelado <i>(d) Å</i>	Medido <i>(d) Å</i>
(002)	3,348	3,440
(100)	2,127	2,257
(101)	2,027	2,150
(110)	1,228	1,289
(112)	1,153	1,212

As Figura 86 (a) e (b) apresentam uma imagem de campo claro das folhas de grafite obtidas na amostra sinterizada na temperatura de 1050 °C por 60 minutos com 3% SiC. O padrão SAED, Figura 86 (c) mostra dois padrões hexagonais bem claros no primeiro e segundo anel de difração. Os dois padrões hexagonais são mais facilmente vistos na Figura 86 (d), onde foram desenhados, no primeiro anel de difração, os hexágonos para facilitar a visualização.

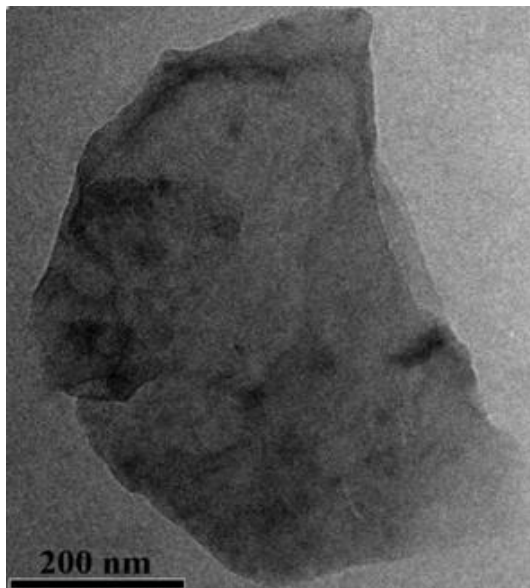
Figura 86 – Imagem campo claro das folhas de grafite (a) e (b); padrão SAED (c); detalhe centro padrão SAED (d), amostra 1050 °C, 3% SiC.



Nos materiais gráfiticos cristalinos com empilhamento ABAB os padrões de difração possuem apenas um hexágono com ângulos de 60° entre os pontos. Neste PD os anéis hexagonais criam um ângulo de desorientação de 30° . O máximo permitido de desorientação (“*misorientation*”) entre duas camadas de grafeno é 30° por causa da simetria do hexágono. Nesta amostra a desorientação (“*misorientation*”) atingiu o valor teórico. A ordem de empilhamento nessa amostra é AAAA ao invés do empilhamento regular ABAB (ALHASSAN, 2011).

A Figura 87 apresenta uma imagem de campo claro de uma folha de grafite obtida na amostra com 3% SiC a 1050°C por 60 minutos. Essa folha tem um tamanho de aproximadamente 650 nm.

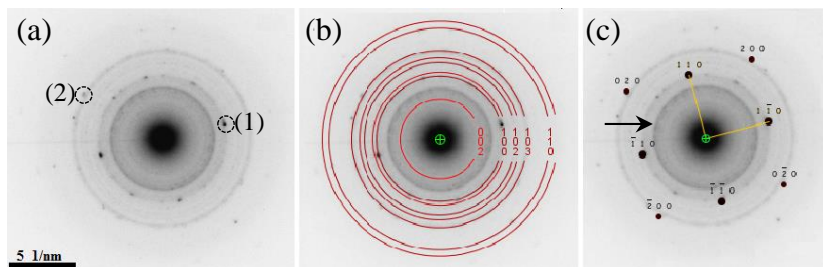
Figura 87 – Imagem campo claro das folhas de grafite, amostra 1050°C , 3% SiC.



Na Figura 88 é apresentado o padrão de difração deste material e o padrão desta amostra corresponde a um material gráfitico no eixo de zona [001]. A imagem da Figura 88 (b) mostra o PD simulado no Jems, sobreposto ao PD obtido; nesta amostra não foi encontrado distorção, ou seja, essa é uma folha de grafite com o empilhamento regular ABAB.

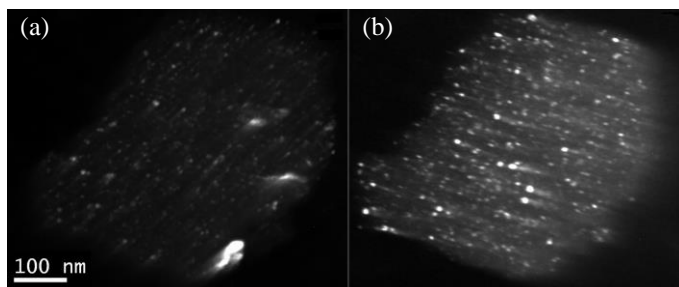
na Figura 90 (c), pode ser atribuído ao plano (100) do SiC hexagonal onde o $d_{(100)}$ tabelado é de 2,663Å e a distância medida no PD foi de 2,650Å.

Figura 90 – Padrão SAED da amostra 1100 °C, 3% SiC da Figura 89 – Imagem campo claro das folhas de grafite com finas partículas dispersas (amostra 1100 °C, 3% SiC) (a) e (b). Figura 89(a); simulado para grafite policristalino (b) simulado e indexado para ferrita, eixo de zona [001] (c).



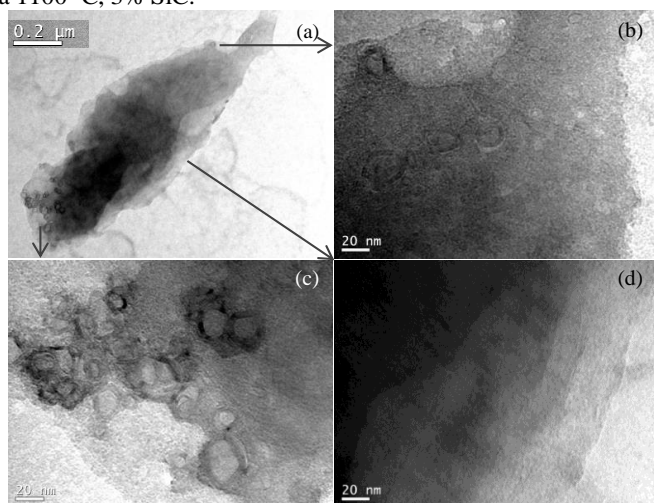
Possivelmente esta partícula tenha vindo da extremidade entre o nódulo de grafite com a matriz metálica. Nesta parte do nódulo foi observado no MEV, em alguns casos, regiões com estes elementos. Como não há a possibilidade de selecionar a região do nódulo a ser observado no MET, não há como precisar se foi desta região que se originou esta partícula. A presença do Fe cristalino é confirmada pelas imagens de campo escuro. As imagens de campo escuro foram obtidas selecionando os pontos 1 e 2 indicados no padrão de difração da Figura 90 (a). A imagem de campo escuro (DF) (Figura 91 (a)) foi adquirida a partir de um feixe difratado pelos planos 1T0 do Fe, ponto 1 (Figura 90 (a)). As áreas claras na imagem de DF indicam onde o Fe é cristalino correspondente aos planos hkl (1T0), possibilitando desta forma a localização das partículas correspondente ao ponto selecionado no padrão de difração. A área cinzenta é a fase com grafite, que não forma o ângulo de Bragg. Na Figura 91 (b), a abertura da difração (SAED) foi posicionada no ponto da difração que corresponde os planos do Fe hkl (020), ponto 2 (Figura 90 (a)), formando assim as imagens das partículas que difratam neste plano. As imagens de campo escuro indicam que as partículas escuras distribuídas na folha de grafite são precipitados de ferro com tamanho de aproximadamente 5 nanômetros de diâmetro ou menores.

Figura 91 – Imagem campo escuro do SAED da Figura 82, ponto 1(a); ponto 2(b).



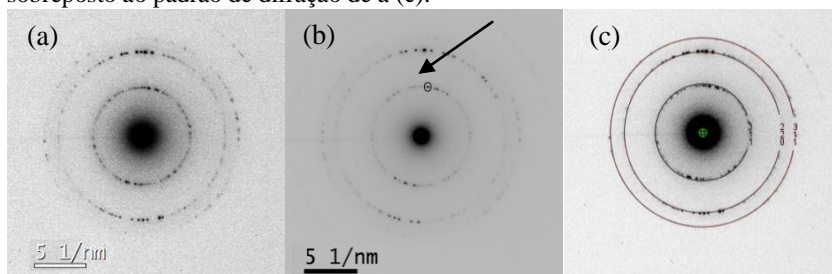
A Figura 92 mostra uma partícula da amostra sinterizada a 1100 °C por 60 minutos, com 3% SiC. Nesta amostra observa-se uma folha com estruturas com formato circular. Estruturas semelhantes às observadas nesta amostra foram encontradas e descritas por Kuznetsov et al. (1998) e são denominadas como estruturas nanométricas curvas do tipo grafite formados em micro diamante (*“closed curved graphite-like structures during annealing of diamond surface”*). Várias experiências recentes têm fornecido evidências convincentes de estruturas híbridas estáveis de carbono nanotubos-diamante (*“hybrid carbon nanotube-diamond structures”*) (SHENDEROVA; ZHIRNOV; BRENNER, 2002).

Figura 92 – Imagens de campo claro, imagem geral (a); detalhes (b), (c) e (d), amostra 1100 °C, 3% SiC.



Por apresentarem regiões com estruturas diferentes e distintas, dois padrões de difração foram obtidos nesta amostra, um na região das estruturas com formato circular, Figura 92 (c), e outro na área da Figura 92 (d), com morfologia lisa. Os valores dos parâmetros de rede para os dois padrões de difração obtidos foram iguais e não são consistentes com os valores dos parâmetros de rede do grafite, mas são coerentes para o diamante. A Figura 93 (c) mostra o padrão de difração simulado do diamante sobreposto ao padrão de difração obtido na amostra.

Figura 93 – Padrão SAED; região da Figura 92(c) (a); região da Figura 92(d) (b); padrão de difração simulado no JEMS (versão 3.7624U2012) para o diamante sobreposto ao padrão de difração de a (c).



A Tabela 10 mostra os espaçamentos interplanares (d_{hkl}) experimentais obtidos no PD e os valores tabelados para o diamante e o grafite. Observando os dados da Tabela 10 para os espaçamentos interplanares (d_{hkl}) percebe-se que os dados são coerentes para o diamante.

Tabela 10 – Espaçamentos d_{hkl} para os dados experimentais calculado pelo processo difração de elétrons usando o Digital Micrograph v.3.6.1 e d_{hkl} simulado do diamante e grafite, usando Jems versão 3.

Experimental		Diamante		Grafite
Espaçamento	Plano	Espaçamento	Plano	Espaçamento
d_{hkl}		d_{hkl}		d_{hkl}
2,163	(111)	2,059	(002)	3,355
1,272	(220)	1,261	(100)	2,134
1,078	(311)	1,075	(101)	2,034
0,817	(331)	0,818	(102)	1,801

Para confirmar a presença da estrutura do diamante nesta amostra, cálculos dos parâmetros de rede foram feitos e estão

apresentados a seguir. Para a estrutura cúbica do diamante o cálculo do parâmetro de rede é feito usando a equação (10).

$$d_{<hkl>} = \sqrt{\frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (10)$$

Rearranjando a equação (10):

$$d_{<hkl>} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (11)$$

$$a = d_{<hkl>} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (12)$$

Os cálculos foram feitos para os dados experimentais apresentados na Tabela 10 e os resultados estão expostos na Tabela 11.

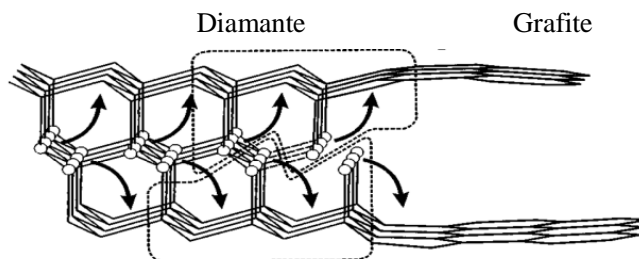
Tabela 11 – Parâmetro de rede (a), calculado para os resultados experimentais apresentados na Tabela 10.

Plano	Espaçamento d	a (Å)
(111)	2,163	3,74
(220)	1,272	3,59
(311)	1,078	3,57
(331)	0,817	3,56

Há uma concordância entre o parâmetro de rede (a) calculado através dos dados experimentais e o conhecido para diamante, $a = 3,567$ Å (Fayos, (1999)). Fica evidenciado, portanto, que esta partícula é formada por nanoestruturas de diamante. No padrão de difração não foram observadas evidências da estrutura grafitica. Este fato pode ser explicado pelo pequeno volume dos anéis do tipo carbono não gerando interferência suficiente para gerar pontos no padrão de difração. Entretanto, estudos observam a transformação do diamante em estruturas circulares tipo grafite (KUZNETSOV et al., 1998 e KUZNETSOV et al., 1999), muito semelhante a estrutura circular observada na Figura 92. Tal transformação pode acontecer, conforme mostra o esquema da Figura 94. Neste esquema pode-se ver a interface entre o diamante e as crescentes estruturas do tipo grafite. Pode-se ver

que a direção (0001) dos planos do grafite coincide com o plano (001) do diamante com uma relação de 2/3 entre o número de camadas entre o grafite e diamante, respectivamente. Na interface entre o diamante e grafite em evolução, ocorre a formação de duas folhas de grafite curvas a partir de três planos de diamante (KUZNETSOV et al., 1998).

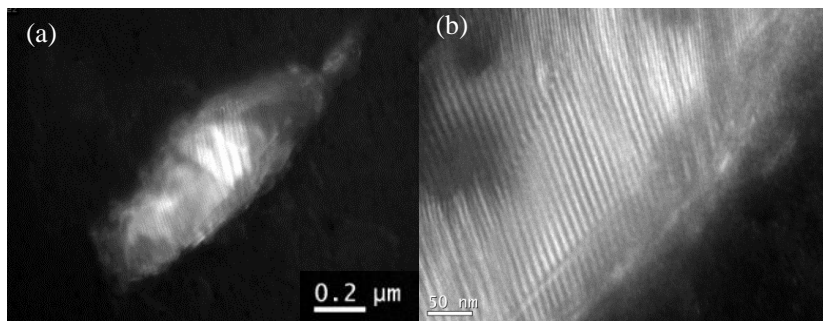
Figura 94 – Esquema tipo zíper com três planos (111) do diamante transformados em duas folhas de grafite como a interface de grafite-diamante migra para dentro do volume do cristal de diamante.



Fonte: Kuznetsov et al. (1999)

Uma imagem de campo escuro foi obtida a partir do ponto selecionado e indicado com o círculo e seta no padrão difração da Figura 93 (b).

Figura 95 – Imagem campo escuro do PD da Figura 93 (b) do ponto circulado, visão geral da partícula (a); detalhe da partícula (b).

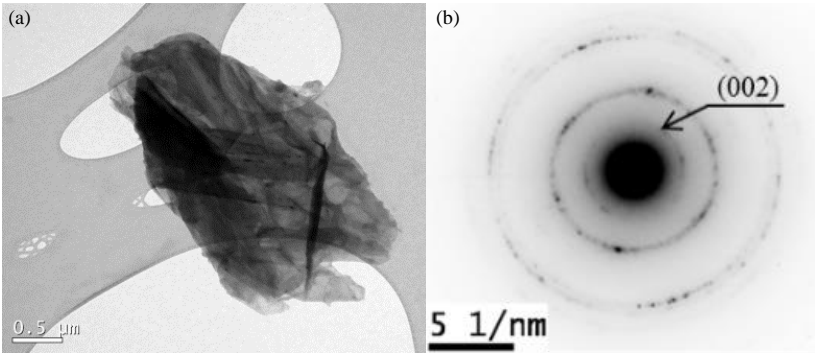


A imagem de campo escuro é composta por franjas de Moiré; este mecanismo de contraste é muito sensível à pequena mudança na orientação. Os padrões Moiré podem ser formados pela interferência de

dois conjuntos de rede que têm periodicidades quase comuns, ou seja, esta amostra possui uma leve distorção na periodicidade dos planos.

Na Figura 96 (a) pode se ver uma imagem em campo claro da amostra sinterizada em 1150 °C por 60 minutos com 3% SiC e na Figura 96(b) pode se observar o padrão SAED da partícula da Figura 96 (a).

Figura 96 – Imagens de campo claro (a); padrão SAED (b), amostra 1150 °C, 3% SiC.



Nesse padrão, são observados anéis de difração atribuídos aos planos do grafite (002), (100) e (110) e os valores de d_{hkl} para cada plano estão dispostos na Tabela 12. Os planos 100 e 110 do padrão SAED são mais intensos, indicando que a maior parte desta partícula é perpendicular ao feixe incidente. Apesar de menos intenso o plano 002 do padrão SAED também é observado, indicando que há camadas de grafite paralelas ao feixe incidente.

Tabela 12 – Espaçamentos d_{hkl} para os dados experimentais medidos pelo processo difração de elétrons usando o Digital Micrograph v.3.6.1 e d_{hkl} simulado do grafite, usando Jems versão 3.7624U2012

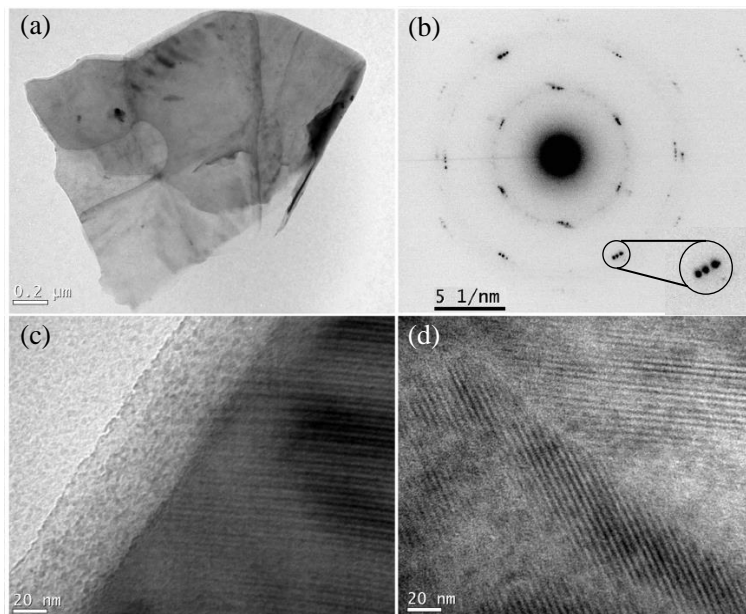
	Experimental	Grafite
Plano	Espaçamento d_{hkl}	Espaçamento d_{hkl}
(002)	3,499	3,348
(100)	2,125	2,127
(110)	1,258	1,228

O plano (002) mostra o espaçamento entre as camadas de grafeno do grafite. Nesta partícula pode-se ver que as camadas têm um espaçamento com aproximadamente 3,50 Å, maior que o espaçamento

do grafite de 3,35 Å. O espaçamento entre as folhas do grafite turbostrático, é $\geq 3,35$ Å (DRESSELHAUS, 1997; WELZ, 2003), apontando desta forma que esta partícula possui características turbostráticas.

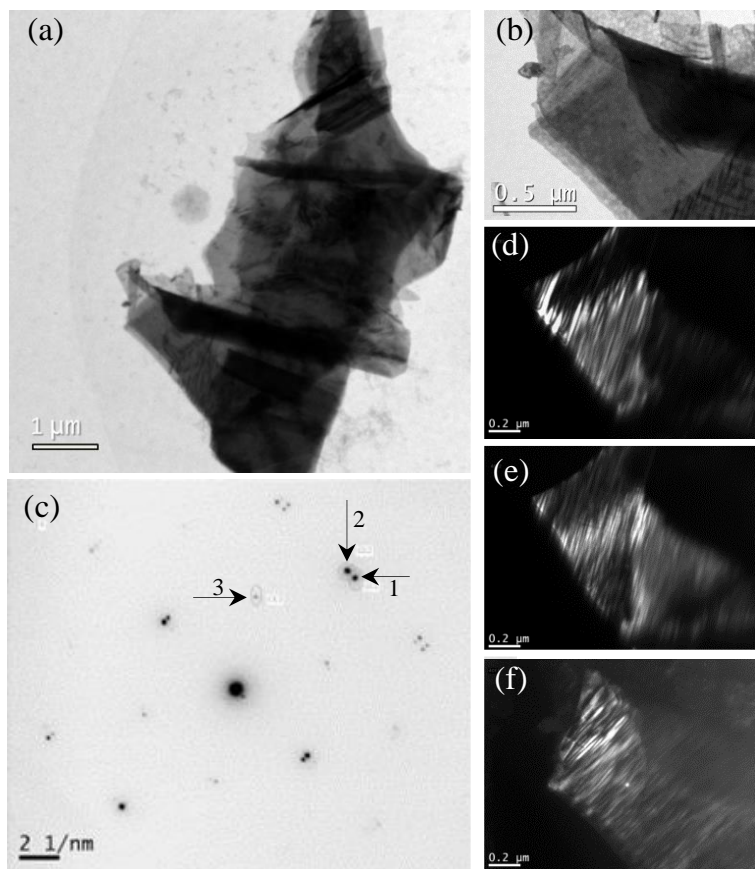
A Figura 97 apresenta uma imagem de campo claro obtida de outra partícula vinda de um dos nódulos de grafite da amostra sinterizada em 1150 °C por 60 minutos e contendo 3% de SiC. A Figura 97 (b) apresenta o padrão SAED, onde os planos mostrados são indexados para os seguintes planos do grafite: (100), (101), (110), (112), (201), (114) e (213). Esta partícula também apresenta um comportamento turbostrático, como pode ser visto no padrão SAED através dos três pontos deslocados. Os pontos deslocados no padrão de difração indicam a desordem no eixo *c*, característico do grafite turbostrático. Na Figura 97 (c) e (d), podem ser observadas franjas de Moiré, que ocorrem devido a pequenos deslocamentos, confirmando a desordem entre os planos *c* do grafite.

Figura 97 – Imagens de campo claro (a); padrão SAED da imagem a (b); imagens ampliada de a (c) e (d), amostra 1150 °C, 3% SiC.



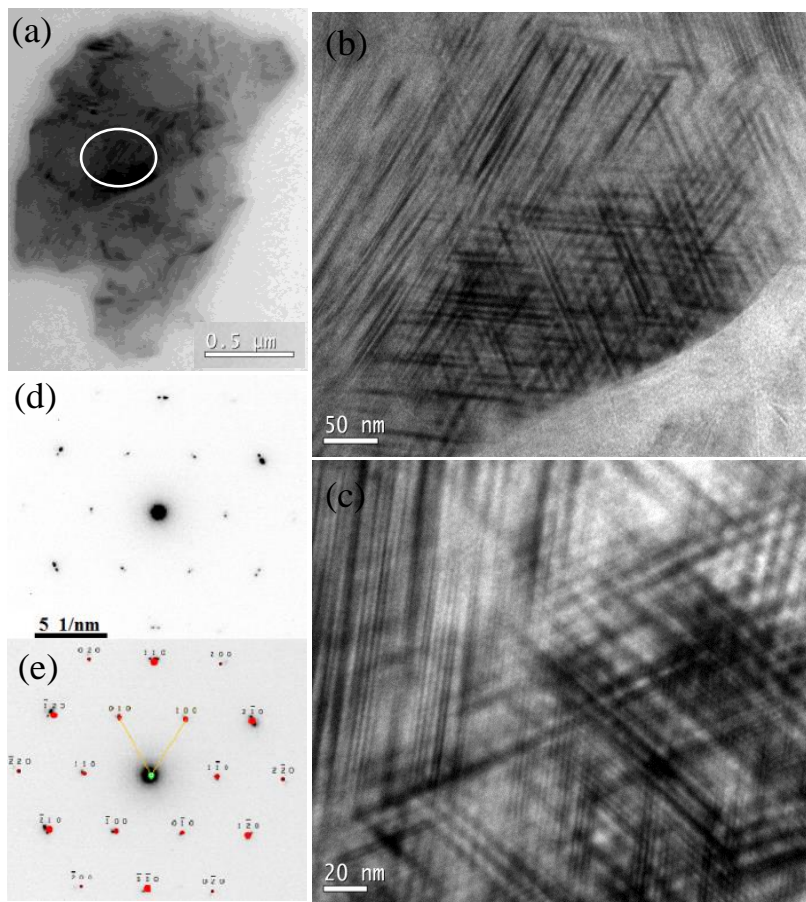
Na Figura 98 observa-se uma partícula retirada da amostra sinterizada a 1200 °C, por 60 minutos com teor de 3% SiC.

Figura 98 – (a) e (b) Imagens de campo claro, (c) padrão SAED da região (b); (d), (e) e (f) imagem campo escuro pontos indicados no padrão SAED (c), amostra sinterizada a 1200 °C, 3% SiC.



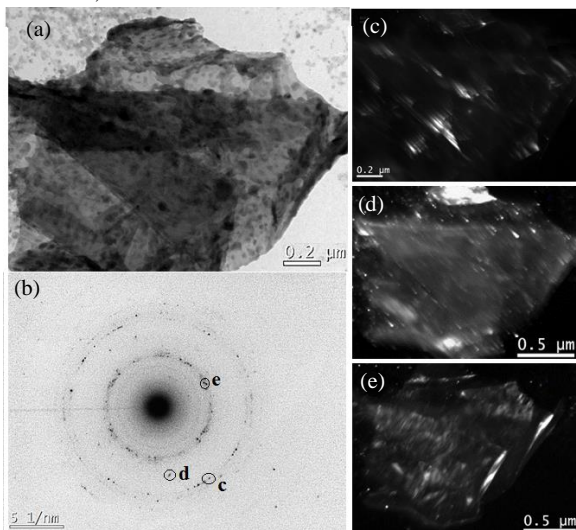
Observa-se na partícula analisada e mostrada na Figura 98, os pontos de difração deslocados e as franjas de Moiré. Estes elementos já foram verificados em partículas obtidas em outras temperaturas de sinterização e foram caracterizados como um resultado de um empilhamento turbostrático das folhas do grafite. O mesmo comportamento pode ser visto na partícula mostrada na Figura 99, igualmente proveniente de uma amostra com teor de 3% SiC e sinterizada em 1200 °C por 60 minutos. Nesta amostra as franjas de Moiré são bem claras e apresentam duas direções.

Figura 99 – Imagem campo claro (a); detalhe da franja de Moiré (b) e (c); padrão SAED da região marcada em a (d); padrão simulado e indexado eixo de zona [001] do grafite (e), amostra 1200 °C, 3% SiC.



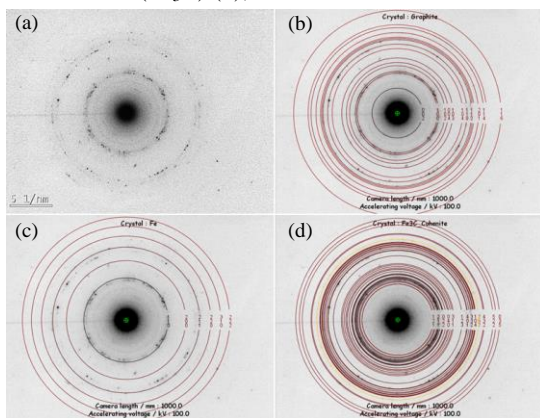
A Figura 100(a), apresenta uma imagem em campo claro, de outra partícula extraída da amostra sinterizada em 1200 °C por 60 minutos com 3% SiC. Esta partícula apresenta regiões escuras pequenas dispersas na folha de grafite. O padrão SAED, Figura 100 (b), tem um padrão em forma de anéis indicando um material policristalino. As regiões indicadas no padrão SAED, com as letras (c), (d) e (e), são referentes às imagens de campo escuro da Figura 100 (c), (d) e (e), respectivamente.

Figura 100 – Imagem campo claro (a); padrão SAED da imagem (a) (b); imagem de campo escuro dos pontos marcados em no padrão SAED (c), (d) e (e), amostra 1200 °C, 3% SiC.



As estruturas dos anéis de difração observadas são consistentes com a natureza de amostras policristalinas, e pode ser indexado ao grafite, ferro e cementita, conforme pode ser visto nos PD simulados da Figura 101 (b), (c), (d).

Figura 101 – Padrão SAED da Figura 101 (a) (a); PD simulado e indexado para o grafite(b); PD simulado e indexado para o ferro(c); PD simulado e indexado para a cementita (Fe_3C) (d), amostras 1200 °C 3% SiC.



O Grafite pode ser indexado pelas reflexões dos planos (100), (101), (103), (112), (201) e (116), o ferro (110), (220), (211) e (222) e a cementita (Fe_3C) tetragonal, pelas reflexões (211), (031), (112), (311) e (252), ver Tabela 13 Tabela 14 e Tabela 15.

Tabela 13 – Espaçamentos d_{hkl} para os dados experimentais medidos pelo processo difração de elétrons usando o Digital Micrograph v.3.6.1 e d_{hkl} simulado do grafite, usando Jems versão 3.7624U2012

Experimental		Grafite
<i>Espaçamento</i>	<i>Plano</i>	<i>Espaçamento d_{hkl}</i>
d_{hkl}		
2,115	(100)	2,112
2,046	(101)	2,027
1,569	(103)	1,539
1,227	(112)	1,228
1,152	(201)	1,152
1,052	(116)	1,050

Tabela 14 – Espaçamentos d_{hkl} para os dados experimentais medidos pelo processo difração de elétrons usando o Digital Micrograph v.3.6.1 e d_{hkl} simulado do ferro, usando Jems versão 3.7624U2012

Experimental		Ferro
<i>Espaçamento</i>	<i>Plano</i>	<i>Espaçamento d_{hkl}</i>
d_{hkl}		
2,046	(110)	2,021
1,446	(220)	1,429
1,159	(211)	0,1151
0,8276	(222)	0,8253

Tabela 15 – Espaçamentos d_{hkl} para os dados experimentais medidos pelo processo difração de elétrons usando o Digital Micrograph v.3.6.1 e d_{hkl} simulado do Fe_3C , usando Jems versão 3.7624U2012

Experimental		Fe_3C
<i>Espaçamento</i>	<i>Plano</i>	<i>Espaçamento d_{hkl}</i>
d_{hkl}		
2,106	(211)	2,103
2,001	(031)	2,009
1,963	(112)	1,971
1,569	(311)	1,543
1,052	(252)	1,052

É aceitável que a partícula da Figura 100 e seu padrão SAED tenham além do grafite a contribuição do ferro e da cementita, pois as amostras sinterizadas com 3% SiC na temperatura de 1200 °C apresentaram uma microestrutura perlítica, composta por lamelas de ferrita e cementita (Fe_3C).

Quando se tem por objetivo caracterizar a estrutura cristalina de uma determinada região, a difração de elétrons é geralmente o caminho a se seguir; por esse motivo esta técnica foi bastante usada para caracterizar a estrutura cristalina dos nódulos de grafite formados pela dissociação do SiC durante a sinterização. Entretanto, em alguns casos imagens de transmissão de alta resolução (HRTEM) também podem trazer informações importantes no estudo das estruturas dos materiais. Para aquisição de imagens de HRTEM duas amostras foram selecionadas para serem estudadas no microscópio eletrônico de transmissão de 200 kV, (3% de SiC sinterizada a 1100 °C e 1150 °C). Para a obtenção de imagens de alta resolução no MET a espessura das amostras deve ser menor que 50 nm ou até mesmo menor que 10 nm. O preparo destas amostras, por fratura e sonicação, não possibilita o controle da espessura das amostras coletadas, portanto foi preciso de bastante tempo para que fossem encontradas regiões adequadas para formação das imagens de alta resolução. A Figura 102 e a Figura 103 mostram imagens de alta resolução de uma amostra com 3% de SiC sinterizada a 1100 °C e 1150 °C, respectivamente.

As imagens de alta resolução demonstram a organização atômica dos átomos de carbono. A disposição dos planos atômicos de carbono observada nestas amostras é turbostrática, pois não é visualizada uma interferência em linha ou pontos, observadas em materiais cristalinos, confirmando os resultados das análises de Raman de MET 100 kV, através dos PD e franjas de Moiré.

Figura 102 – HRTEM amostra sinterizada a 1100 °C contendo 3% de SiC (a) e (b).

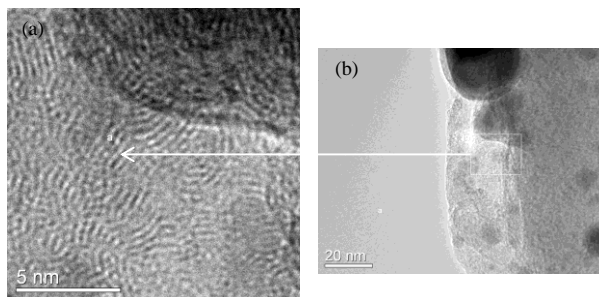
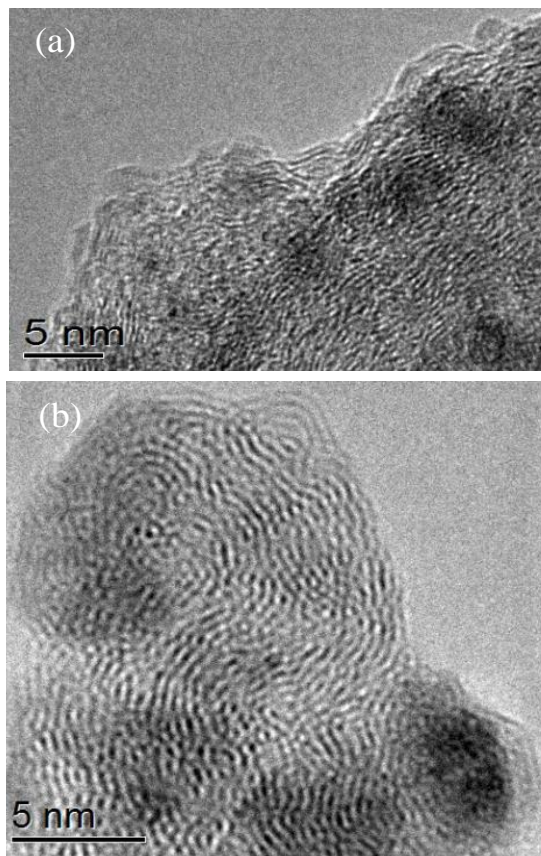


Figura 103 – HRTEM amostra sinterizada a 1100 °C contendo 3% de SiC (a) e (b).



Como já foi mencionada anteriormente, a aquisição de uma imagem de alta resolução de qualidade está intimamente ligada a espessura da amostra e sua orientação. Os átomos devem estar alinhados em colunas, porque esta é uma "técnica de projeção" e a amostra deve ser fina o suficiente. Como o material analisado não possui as colunas atômicas alinhadas para se obter uma imagem de alta resolução é preciso que a espessura seja a menor possível.

Através das caracterizações realizadas por imagens de microscopia de transmissão e das difrações de elétrons ficou evidente a formação do grafite turbostrático. Foram observados nos padrões SAED pontos deslocados, evidenciando um deslocamento entre as folhas do

grafite, ou seja, uma falta de ordenação no eixo c que é típico do grafite turbostrático. Também foram observadas em diversas partículas interferências de Moiré, que são interferências produzidas quando estruturas periódicas semelhantes estão sobrepostas com leve rotação entre si. A observação destas franjas é importante, pois confirma a presença de uma estrutura turbostrática no grafite, como observado no padrão de difração. Através da microscopia de transmissão também verificou-se a existência de estruturas hibridadas diamante-grafite nos nódulos de grafite formados pela dissociação de SiC durante a sinterização.

5 SÍNTESE DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES

O presente trabalho experimental faz parte de uma linha de pesquisa mais ampla que tem por objetivo o desenvolvimento de aços sinterizados autolubrificantes que possuam ao mesmo tempo baixo coeficiente de atrito e elevada resistência mecânica e ao desgaste, permitindo sua aplicação generalizada na engenharia como componentes mecânicos, diferentemente dos materiais autolubrificantes atualmente em uso. Para alcançar este objetivo, os aços sinterizados autolubrificantes necessitam atender alguns requisitos tais como:

- O percentual volumétrico de poros residuais deve ser mantido o mais baixo possível;
- O percentual volumétrico de lubrificante sólido contido no volume do material deve ser mantido o mais baixo possível, pois esta fase não contribui para a resistência mecânica do material sinterizado;
- As inclusões ou partículas de lubrificante sólido dispersas no volume do material autolubrificante, da mesma forma que os poros residuais, devem apresentar formato arredondado para evitar a concentração de tensões na matriz.

Quando a fase de lubrificante sólido é uma fase do tipo sólido lamelar, como o grafite, ocorrem dificuldades para se misturar esta fase no formato de partícula desejado, pois estas, durante a etapa de mistura com os pós da matriz, alteram seu formato substancialmente por cisalhamento. Considerando a baixa resistência ao cisalhamento, característica essencial dos sólidos lamelares, as tensões que ocorrem na etapa de mistura e compactação ou injeção dos pós são suficientes para promover o cisalhamento. Assim sendo, uma nova forma de se obter o grafite disperso no volume do material sinterizado foi desenvolvida por Binder e descrita em sua Tese de Doutorado (Binder 2009). Esta fase lubrificante é gerada “in situ” durante a sinterização pela reação entre os componentes da mistura de pós contendo uma fase precursora de carbono, que no presente caso foi o carbetto de silício (SiC). Esta fase se apresenta particularmente interessante para o presente propósito (aços sinterizados autolubrificantes), pois o SiC possui baixa estabilidade na temperatura de sinterização e o silício possui elevada solubilidade na matriz ferrosa. O foco central de seu trabalho foi o desenvolvimento de novos tipos de aços sinterizados autolubrificantes a seco com elevada resistência mecânica aliada a baixo coeficiente de atrito, obtidos por moldagem de pós por injeção. Na sua tese, Binder (2009) relata que a quantidade de nódulos formados (% volumétrico) depende do

percentual de SiC adicionado e que o seu tamanho depende basicamente do tamanho das partículas de SiC adicionadas à mistura de pós (feedstock de injeção). Além disso, relata que o grafite encontrado no interior dos nódulos se apresenta na forma de pacotes de folhas com espessura nanométrica (da ordem de 30 a 40 nanômetros de espessura). Relata ainda que a composição química da matriz ferrosa interfere na cinética de dissociação, pois a solubilidade dos elementos resultantes da dissociação, bem como seu coeficiente de difusão na matriz ferrosa, é influenciada pela presença outros elementos de liga na matriz, além do Si proveniente da dissociação do SiC. Um estudo mais detalhado da caracterização e formação dos nódulos de grafite, bem como, da sua estrutura, se fez necessário, pois o comportamento do material tem uma estreita relação com sua estrutura.

Assim, foi realizado o presente trabalho, que teve por objetivos estudar detalhadamente a morfologia e a estrutura dos nódulos de grafite formados pela dissociação do precursor SiC em matriz de ferro processado através da moldagem de pó por injeção. Um estudo sistemático da formação dos nódulos de grafite formados pela dissociação SiC em diferentes tempos e temperaturas de sinterização foi realizado de forma a entender os mecanismos de formação dos nódulos. Também foi realizado um estudo com diferentes teores de SiC para avaliar a influência do teor de Si na formação dos nódulos e da sua estrutura. Por fim, foi feito um estudo com adição do elemento e liga níquel para estabilizar a fase γ da matriz, observando desta forma a diferença entre nódulos formados com e sem a adição de níquel.

As principais técnicas de análise utilizadas foram Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Varredura com emissão de campo (MEV-FEG), EDS e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Difração de Elétrons.

A análise dos resultados permite fazer as seguintes conclusões específicas no presente trabalho:

- 1) A formação dos nódulos de grafite ocorre de forma gradativa dependendo da temperatura de sinterização utilizada. Nas temperaturas baixas (950 e 1000 °C) já ocorre a dissociação da partícula de SiC; entretanto, ainda é possível identificar o local físico e o formato da partícula original de SiC e a dissolução do Si não é completa. A formação dos nódulos ocorre dentro da partícula original de SiC em dissociação. Nas amostras sinterizadas na temperatura de 1050 °C a formação dos nódulos é parecida com as sinterizadas em temperaturas menores, com nódulos pequenos e próximos entre si; entretanto, a

dissolução do Si já se encontra bem avançada. Para temperaturas maiores (1100 a 1200 °C), os nódulos formados são maiores quanto maior a temperatura. Também se pode concluir, através dos estudos da dissociação em diferentes temperaturas, que a dissociação dos nódulos de grafite ocorre através de um fluxo de átomos de Fe para o interior das partículas de SiC concomitantemente a saída de átomos de Si e C para a matriz. Depois de formado o nódulo de grafite, o reservatório do nódulo cresce de tamanho para temperaturas maiores (estágio avançado da sinterização), não necessariamente por coalescimento da fase grafite (transferência de carbono entre nódulos), mas sim porque o raio de curvatura da maioria dos poros residuais primários é muito menor que o raio de curvatura interno dos reservatórios de grafite, favorecendo a transferência de vacâncias dos poros residuais para os reservatórios de grafite da vizinhança. Tal fenômeno tem como força motriz a diminuição da energia livre resultante da transferência das vacâncias dos poros de pequeno raio de curvatura (os eliminados) para os reservatórios de grafite que possuem maior raio de curvatura. Nas amostras sinterizadas isto se evidencia pelos seguintes fatos: a) Nas amostras sinterizadas a partir de 1100 °C os nódulos são maiores e os pacotes de folhas de grafite se encontram mais distanciados entre si, ou seja, parte do volume do reservatório é volume poroso vazio; b) a imediata vizinhança dos reservatórios de grafite é livre de poros residuais, sugerindo que estes foram absorvidos pelos reservatórios de grafite, os quais possuem maior tamanho.

2) A formação dos nódulos de grafite também depende do tempo de sinterização utilizado. Nas amostras sinterizadas a 1050 °C no tempo de 1 minuto observa-se regiões com concentrações de ferro e silício indicando a entrada de átomos de ferro para o interior da partícula de SiC. Para tempos maiores ocorre um avanço da homogeneização das áreas com concentrações de ferro e silício. Já nas amostras sinterizadas na temperatura 1100 °C observa-se que até o tempo de 60 minutos os nódulos tendem a aumentar de tamanho e para tempos maiores acima de 120 minutos é observado diminuição do tamanho e quantidade dos nódulos. No tempo de 240 minutos de sinterização quase não se observa nódulos. O tempo faz com que a microestrutura evolua de uma matriz ferrítica com nódulos para uma matriz perlítica sem nódulos, ou seja, o carbono dos nódulos se difunde gradativamente na matriz, ao longo do tempo. As regiões da matriz ferrítica (fase α) próximas do nódulo voltam a se transformar em fase γ , devido à diminuição do teor de silício, pois para tempos maiores a homogeneização do silício evolui, ou

seja, por difusão o silício gradativamente se dilui no restante da matriz. Assim, ao longo do tempo na temperatura de sinterização, com a transformação gradativa da matriz de ferrita para austenita, carbono dos nódulos de grafite passa a ser solúvel na matriz.

3) A quantidade de partículas de SiC acrescentada a matriz ferrosa influencia na quantidade de nódulos gerados. Para quantidades menores haverá menos precursor disponível para a formação dos nódulos, bem como, menos silício disponível para gerar a estabilização da fase ferrítica da matriz ferrosa, a qual é necessária para reter o carbono na forma de carbono livre (nódulo de grafite). Por esse motivo, na amostra contendo apenas 1% em massa de SiC, a microestrutura passa a ser quase que totalmente perlítica com alguns poucos anéis de ferrita, com uma disposição heterogênea próxima a pequenos e poucos nódulos de grafite. Quando se adiciona 3% de SiC a matriz apresenta uma microestrutura formada por ferrita + nódulos de grafite + poros. Para uma adição de 5% de SiC em massa, a microestrutura obtida também é constituída apenas por ferrita + poros + nódulos de grafite, porém com maior quantidade de nódulos de grafite.

4) A composição química da matriz ferrosa, conforme observado por Binder (2009), efetivamente interfere na formação dos nódulos de grafite. A presença do elemento de liga níquel, estabilizador da fase γ do ferro, leva a formação de nódulos maiores e mais compactos quando comparado aos que são formados nas mesmas condições de sinterização sem a adição de níquel. Quando sinterizado em 1200 °C, os nódulos grafite obtidos são muito maiores e arredondados na liga contendo 4% de níquel. Na temperatura de sinterização de 1200 °C pode se ver claramente a formação e um anel de ferrita gerado entre os nódulos de grafite e a perlítica (ferrita+Fe₃C), diferente da amostra sinterizada na temperatura de 1100 °C que não apresentou perlita. Esse fato pode ser explicado devido ao menor grau de homogeneização alcançado pelo material nesta temperatura.

5) Através da análise por espectroscopia Raman, especialmente observando a razão ID/IG, pode-se concluir que quanto maior a temperatura de sinterização menor a ordem do material grafítico formado, ou seja, há um aumento dos defeitos com o aumento da temperatura, já que a banda D aumenta com impurezas, vacâncias, fronteira de grãos ou outros defeitos. O tamanho de cristalito calculado por espectroscopia Raman varia entre 20 a 70 nm, quanto menor a temperatura maior o tamanho de cristalito, ou menor a quantidade de

defeitos. Isto se deve a maior taxa de dissociação do SiC em temperaturas de sinterização maiores.

6) Os nódulos de grafite formados em diferentes temperaturas durante a sinterização, conforme resultados da análise da banda 2D, são formados por uma estrutura turbostrática, ou seja, há uma falta de uma sequência de empilhamento ao longo do eixo *c*. A análise Raman também identifica que a quantidade de partículas de SiC acrescentada a matriz ferrosa influencia na estrutura do grafite. Embora a densidade de defeitos e o tamanho dos cristalitos formados não apresentam mudanças expressivas com o aumento do teor de SiC, a banda 2D, que traz informações do número de folhas de grafeno e da estrutura do empilhamento destas folhas, mostra que há uma diferença significativa entre os nódulos formados com diferentes teores de SiC. Nas amostras sinterizadas com 1% e 5% de SiC, pode haver uma combinação da presença de grafite cristalino e grafite turbostrático uma vez que a banda 2D destas amostras é ajustada por duas funções lorentzianas, como para o grafite cristalino, e sua forma é semelhante ao perfil da banda 2D do grafite turbostrático. Já amostras com diferente composição química da matriz ferrosa (adição de níquel) os dados obtidos na caracterização por espectroscopia Raman mostram que o grafite gerado possui uma estrutura totalmente turbostrática. Assim, através da espectroscopia Raman, fica comprovado que o grafite gerado pela dissociação de SiC em matriz ferrosa é um grafite do tipo turbostrático, ou seja, há um elevado grau de desordem neste material.

7) Análises das folhas de grafite do nódulo por TEM foram realizadas com sucesso através de uma nova técnica de obtenção de amostras de grafite para análise, sugerida originalmente no presente trabalho experimental, que consiste da extração das folhas de grafite por ultrassom, a partir dos nódulos expostos a superfície de fratura, após fratura das amostras sinterizadas. Esta técnica mostrou-se simples, rápida e eficiente para obtenção de amostras específicas para o TEM. A caracterização do grafite por TEM possibilitou o um estudo aprofundado das folhas isoladas de grafite, pois a caracterização feita por Raman havia sido feita no volume do nódulo. Os resultados obtidos por TEM confirmaram aqueles obtidos por espectroscopia Raman, de que o grafite gerado pela dissociação do SiC, é um grafite do tipo turbostrático. Tanto através dos pontos deslocados nos padrões de difração, nas imagens com interferências de Moiré e nas imagens de HRTEM. Também através das análises de TEM pode-se observar: folhas de grafite com estrutura policristalina; grafite com

empilhamento do tipo AAAA; folhas de grafite com partículas manométricas de ferrita homogeneamente dispersa no seu interior, estrutura de nanotubos de diamante (nanodiamante) com estruturas curvas do tipo grafite e folhas de grafite com ferro e cementita dispersa.

8) As análises realizadas nesta tese permitiram um significativo avanço no entendimento da estrutura do grafite contida nos nódulos e da microestrutura, permitindo correlacionar essas características estruturais as propriedades tribológicas superiores deste material, observadas por Binder (2009). A estrutura do grafite formado na dissociação do SiC possui elevado grau de desordem, sendo do tipo turbostrático, com uma distância interplanar $\geq 3,4 \text{ \AA}$. Estas características são responsáveis pela diminuição do coeficiente de atrito quando comparado ao grafite cristalino.

6 TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a formação de nódulos de grafite utilizando outros carbetos como precursores;
- Estudar o mapeamento dos nódulos utilizando FIB, possibilitando selecionar a região do nódulo a ser analisada por MET;
- Estudar o efeito de outros estabilizadores da fase γ na formação dos nódulos de grafite;
- Estudar o comportamento tribológico dos materiais desenvolvidos após tratamento térmico, pois possibilita a melhoria das propriedades mecânicas;
- Realizar estudos mais detalhados da tribocamada formado na liga autolubrificante;
- Estudar a formação de nódulos de grafite utilização outros politipo de carbetos de silício diferente do utilizado neste trabalho (6H com estrutura espacial hexagonal).

7 REFERÊNCIAS

ALHASSAN, Saeed M. **Colloidal interactions and stability in processing, formation and properties of inorganic-organic nanocomposites**. 2011. 195 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Case Western Reserve University, Ann Arbor, 2011.

BATAGURA, O.V.; IVANOV, A.I., Opt. Spectroc. (USSR) 62 (1987) 616.

BELIN, T.; EPRON, E., **Materials Science and Engineering B**. 119 105, 2005.

BINDER, C. **Desenvolvimento de novos tipos de aços sinterizados autolubrificantes a seco com elevada resistência mecânica aliada a baixo coeficiente de atrito via moldagem de pós por injeção**. 2009. 80 f. Tese (Doutor) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

BRINTLINGER, T.; CHEN, Y. F.; DURKOP, T.; COBAS, E.; FUHRER, M. S.; BARRY, J. D.; MELNGAILIS, J., Rapid imaging of nanotubes on insulating substrates. **Applied Physics Letters**. 81, 2454-2456, 2002.

CANÇADO, L. G. et al. Geometrical approach for the study of G band in the Raman spectrum of monolayer graphene, bilayer graphene, and bulk graphite. **Physical Review B**, n. 77, p.245408_1-245408_9, 2008.

CARDONA, M., Resonance phenomena. In Light scattering in solids. II, Cardona, M.; G'unterodt, G., Eds. Springer: p. 19-178, 1982.

CHAMPNESS, P. E., in Electron Diffraction in the Transmission Electron Microscope. **Microscopy Handbooks**. BIOS Scientific Publishers Limited, Manchester, UK, Vol. 47, 2001.

DRESSELHAUS, M. S. Future directions in carbon science. **Annu. Rev. Mater. Sci.**, 21: 1 - 34.1997.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, P. C., Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. 1 ed.; **Academic Press: New York**, p 965 pp, 1996.

DRESSELHAUS, M.S.; et al. Raman spectroscopy of carbon nanotubes **Physics Reports-Review Section of Physics Letters**. 409, p. 47-99, 2005.

ETZ, E.S.; HURST, W.S.; FELDMAN, W., Correlation of the Raman spectra with the thermal conductivity of a set of diamond wafers prepared by chemical vapor deposition **Journal of Materials Research**, 16, p. 1694-1771, 2001.

FAYOS, J. Possible 3D Carbon Structures as Progressive Intermediates in Graphite to Diamond Phase Transition. **Journal Of Solid State Chemistry**, 148, p. 278-285. 1999.

FERRARI, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects." **Solid State Communications** 143(1-2): p. 47-57, 2007

FERRARI, A. C., MEYER, J. C., et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers. **Physical Review Letters** 97, 18, p. 187401-187404. 2006.

FERRARI, A.C.; ROBERTSON J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review B**, 61, p.14095–14107, 2000.

FERRARI, A.C.; ROBERTSON, Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon **J., Physical Review B** 64 p. 075414-1 - 075414-13, 2001.

FERRARO, J. R.; NAKAMOTO, K.; BROWN, C. W. **Introductory Raman spectroscopy**. 2. ed. [S.l.]: Academic Press, Inc., 2002.

FULTZ, B.; HOWE, J. **Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials**, 3rd ed. Springer, Berlin Heidelberg New York, 2008.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S., The rise of graphene. **Nature Materials**, 6, 183-191, 2007.

GERMAN, R. M. **Sintering Theory and Practice**. ed. 1. New York: John Wiley & Sons, 1996. 568p.

GERMAN, R. M., Powder Metallurgy Science, 2nd ed. **Metal Powder Industries Federation**, Princeton, 1994

GERMAN, R. M.; BOSE, A. **Injection Molding of Metals and Ceramics**. Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 1997.

GONÇALVES, Emerson Sarmiento; REZENDE, Mirabel Cerqueira. Efeito do tratamento térmico na microestrutura, turbostraticidade e superfície de carbono vítreo reticulado analisado por XPSs, espalhamento raman voltametria cíclica. **Quim. Nova**, X, v. 1, n. 32, p.158-164, 11 nov. 2009.

GOUADEC, G.; COLOMBAN, P. Raman spectroscopy of nanomaterials: How spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 53, n. 1, p. 1–56, 2007.

GRAF, D. et al. Spatially resolved raman spectroscopy of single- and few-layer graphene. **Nano Letters** 7, 2, p. 238-242, 2007.

GUPTA, A. K. et al. Raman scattering from high-frequency phonons in supported n-graphene layer films. **Nano Letters** 6, 12; p. 2667-2673, 2006.

GUPTA, A. K., **Raman scattering from n-graphene layers (ngls; n = 1, 2, 3...)**. 2009. 224 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, The Pennsylvania State University, Pennsylvania, 2009.

HILL, J. W.; PETRUCCI, R. H., **General Chemistry**. 3rd ed.; Prentice Hall, NJ: 2002.

HÜMMLER; OBERACKER, 1993) THÜMMLER, F., OBERACKER, R. **An Introduction to Powder Metallurgy**. London: The Institute of Materials, 1993

IIJIMA, S., Helical Microtubules of Graphitic Carbon. **Nature**, 354, 56-58, 1991.

INAGAKI, M. **New Carbons: Control of Structure and Functions.** Oxford: Elsevier Science, 2000.

ISMACH, Ariel et al. Direct Chemical Vapor Deposition of Graphene on Dielectric Surfaces. **Nano Letters**, 10, p.1542-1548, 2010.

JORIO, Ado et al. **Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems.** Weinheim: Wiley-vch, 2011. 177 p.

KIPPHUT, C.M.; GERMAN, R.M. Powder Selection for Shape Retention in Powder Injection Molding. **The International Journal of Powder Metallurgy**, v.27, n.2, p.117-124, 1991.

KLEIN, A. N. et al. Plasma Process for removing a binder from parts obtained by powder injection molding. European Patent Office No. EP 1 230 056 B1, concedido em 03.09.2003, Bulletin 2003/36. 2003.

KNOX, J.H.; KAUR, B.; MILLWARD, G.R. Structure and performance of porous graphitic carbon in liquid chromatography, *J. Chromatography*. p. 3-25, 352, 1986.

KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; Smalley, R. E., C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318, 162-163, 1985.

KUZNETSOV, V. L. et al. Closed curved graphite-like structures formation on micron-size diamond. **Chemical Physics Letters**, 289, p.353-360, June 1998.

KUZNETSOV, V. L. et al. Theoretical study of the formation of closed curved graphite-like structures during annealing of diamond surface. **Journal of Applied Physics**, v. 86, n. 2, p.863-870, 1999.

LABORATÓRIO DE MATERIAL DIDÁTICO E MULTIMÍDEA (Minas Gerais). Cetec (Org.). **Estruturas Longe das Condições de Equilíbrio.** Disponível em: <<http://www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=13&top=276>>. Acesso em: 21 jul. 2011.

LEE, Jae-kap et al. **Patent application title: AA' stacked graphite and fabrication method thereof.** Patent application number: 20100028573.

Disponível em: <<http://www.faqs.org/patents/app/20100028573>>. Acesso em: 17 jun. 2013.

LEE, S.T.; LIN, Z.; JIANG, X., Materials Science and Engineering. 25, 123, 1999.

LESPADE, P. et al. Caracterisation de materiaux carbonés par microspectrometrie raman. **Carbon**, Great Britain, v. 22, n. 4/5, p.375-385, 1984.

LI, W.; ZHANG, H.; WANG, C.; ZHANG, Y.; XU, L.; ZHU, K.; XIE, S., Applied Physics Letters. 70 2684, 1997.

MACHADO, R.; Ristow Jr., W.; Klein, A. N. **Industrial plasma reactor for plasma assisted thermal debinding of powder injection-molded parts**. US nº 7718919B2, 06 ago. 2004, 2010.

MALARD, L. M. et al. Group-theory analysis of electrons and phonons in N-layer graphene systems. **Physical Review B**, p. 125426-1-125426-8. 2009.

NEMANICH, R.J.; SOLIN, S.A., First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite **Physical Review B**. 20 p. 392-401, 1979.

PARIS, O.; LOIDL, D.; PETERLIK, H., Texture of PAN- and pitch-based carbon fibers **Carbon** 40 p.551-555; 2002.

PIERSON, Hugh O., Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: properties, processing and applications, **Noyes Publication**, New Jersey, 1993.

PIMENTA, M. A. et al. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 9, p.1276-1291. 2007.

PISCHANG, K.; HUETTICH, S. Sintering Parameter and Debinding Process of Carbonylic Iron/ABS - Binder Feedstock. **Advances of Powder Metallurgy and Particulate Materials**, v.5, n.19, p.133-140, 1996.

REICH, S.; THOMSEN, C., **Raman Spectroscopy of Graphite**. In *Raman Spectroscopy in Carbon: From Nanotubes to Diamond*, Ferrari, A. C.; Robertson, J., Eds. 2004.

ROBERTSON, J., **Materials Science and Engineering R.** 37, 129; 2002.

SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S., *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. 1 ed.; **Imperial College Press: London**, p 259, 1998.

SHENDEROVA, O. A.; ZHIRNOV, V. V.; BRENNER, D. W. Carbon Nanostructures. **Critical Reviews In Solid State And Materials Sciences**. 27, p.227-356, 2002.

THOMSEM, C.; REICH, S. Double Resonant Raman Scattering in Graphite. **Phys.Physical Review Letters** 85, p. 5214-5217, 2000.

THOMSEN, C.; et al.. Resonant Raman Scattering in Carbon Nanotubes, **Phys. Stat. Sol B**, p.561-568, 2000. a

TUINSTRA, F.; KOENIG, J. L., Characterization of Graphite Fiber Surfaces with Raman Spectroscopy. **Journal of Composite Materials**, 4, 492, 1970.b

TUINSTRA, F.; KOENIG, J. L., Raman Spectrum of Graphite. **J. Chem. Phys.** 53, p. 1126-1130, 1970.a

WANG, Y.; ALSMEYER, D.C.; MCCREERY, R.L. Raman Spectroscopy of Carbon Materials: Structural Basis of Observed Spectra. **Chem. Mater.**, Ohio, 2, p. 557-563, 1990.

WARREN, B.E. XRay Diffraction Study of Carbon Black, **J. Chem. Phys.**, 2, p. 551-555, 1934

WEBER, W. H.; MERLIN, R., *Raman Scattering in Materials Science*. **Springer**, 2000.

WELZ, S. **Identification of carbon allotropes in carbide derived carbon using electron microscopy**. 2003. 165 f. Tese (Doutor) - University Of Illinois at Chicago, Illinois, 2003. Disponível em:

<<http://search.proquest.com/pqdtft/docview/305265766/fulltextPDF/13E38B084B11F63BBAD/5?accountid=26642>>. Acesso em: 23 maio 2013.

WIELIGOR, M. K. **Characterization of planar defects in silicon carbide nanowires**. 2010. 76 f. Tese (Doutor) - Christian University, Texas, 2010.

WILHELM, H. et al. Raman spectroscopic studies on well-defined carbonaceous materials of strong two-dimensional character. **J. Appl. Phys.**, p. 6552-6558. 1998.

WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B.. **Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science**. New York,: Springer, 2009.

WITEC. **High-Resolution Optical and Scanning Probe Microscopy Systems**. Disponível em: <<http://www.witec.de/assets/Uploads/Documents/WITecProductCatalogue.pdf>>. Acesso em: 06 jun. 2013.

WU, J., Polarized Light Scattering from Individual Semiconducting Nanowires. Ph.D. **Thesis** 2008.